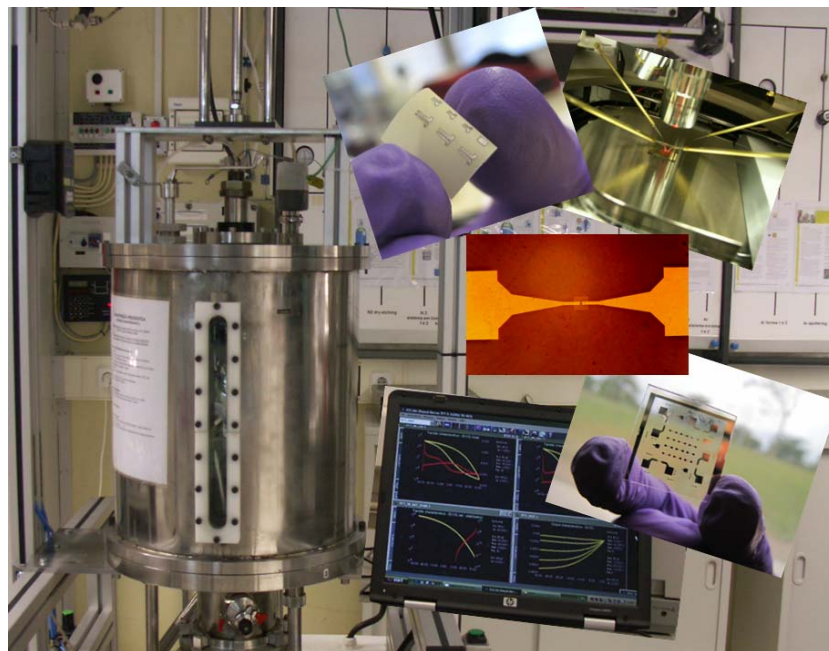


Desenvolvimento de óxidos semicondutores tipo-p para aplicação em transístores de filme fino



Raquel Barros

Lisboa ● 2009

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Ciência dos Materiais

Desenvolvimento de óxidos semicondutores tipo-p para aplicação em transístores de filme fino

Ana Raquel Xarouco de Barros

Dissertação apresentada na
Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade Nova de Lisboa
para a obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Microelectrónica e
Nanotecnologias.

Orientadora – Prof. Doutora Elvira Fortunato

Lisboa ● 2009

AGRADECIMENTOS

Foi para mim um enorme privilégio ter-me integrado numa equipa criativa e prestigiada como a do CENIMAT em que para além do desafio constante, para ultrapassar barreiras e abrir novos horizontes no conhecimento científico nesta área, se respira também um espírito de grande companheirismo, solidariedade e amizade, que me motivou a pôr todas as minhas capacidades ao serviço de um projecto que abracei sempre com entusiasmo redobrado.

Por tudo isso, e sem falsa lisonja aqui deixo o testemunho de grande apreço, estima e gratidão que lhes dedico.

Neste sentido, não posso deixar de manifestar em primeiro lugar o meu profundo agradecimento à minha orientadora, Professora Elvira Fortunato, pela oportunidade que me proporcionou para poder realizar o meu trabalho neste departamento e pelo apoio, incentivos, orientação e aconselhamento que nunca me negou. Gostaria também expressar o meu reconhecimento:

Ao Professor Rodrigo Martins, pelo constante interesse revelado no meu trabalho e nos seus resultados e pela ajuda na compreensão dos mesmos.

À Professora Ana Rego do Departamento de Engenharia Química do IST/UTL, pelas medidas de espectroscopia de fotoelectrão de raios-X.

Ao Professor Doutor Eduardo Alves e ao Doutor Nuno Franco (ITN) pela colaboração na caracterização estrutural através das análises de difracção de raios-X.

Ao Mestre Vítor Figueiredo, por toda a ajuda neste trabalho e por ter sido um companheiro de tantas e largas discussões acerca dos óxidos tipo-p.

Ao Eng.º Pedro Barquinha pela paciência e sempre disponibilidade na compreensão dos resultados, o seu apoio foi imprescindível neste trabalho.

Ao Doutor Luís Pereira, à Doutora Joana Vaz Pinto, à Licenciada Rita Branquinho, ao Eng.º Gonçalo Gonçalves, ao Mestre Nuno Correia, à e Eng.ª Sónia Pereira, por todo o apoio prestado durante este trabalho.

Às novas amigas criadas no decorrer deste Mestrado: Teresa, Diana, Bruno, Margarida, Catarina. A vossa amizade é muito especial.

Aos meus amigos mais chegados que são tudo para mim e que estão sempre presentes na minha vida: Tiago, Sofia, João, Daniel, Luís e César, que mesmo sem perceberem no que eu trabalhava sempre se mostraram motivados e interessados.

Ao Franklin por todo o carinho e amor. O seu apoio foi essencial nesta caminhada.

Por último, aos meus pais e à minha querida irmã. Eles que têm sido o meu pilar, que me têm apoiado em todas as minhas decisões e que acreditaram que a minha mudança de carreira para a investigação iria ser bem sucedida. Esta tese é dedicada a eles.

A todos os que não mencionei e que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho e ao resto do grupo de Microelectrónica e Optoelectrónica da Faculdade de Ciências e Tecnologia.

A todos o meu muito obrigado!

“A superioridade do sonhador consiste em que sonhar é muito mais prático que viver, e em que o sonhador extrai da vida um prazer muito mais vasto e muito mais variado do que o homem de acção. Em melhores e mais directas palavras, o sonhador é que é o homem de acção”.

Fernando Pessoa

RESUMO

Os óxidos semicondutores transparentes (TOS) são materiais que apresentam condução eléctrica e transparência óptica. As aplicações mais usuais destes materiais são em células solares, díodos emissores de luz, LCDs (Liquid Crystal Display), sensores de imagem e em transístores de filme fino, tendo sido esta última aplicação significativamente investigada e desenvolvida nos últimos anos, tendo em conta a vasta aplicação destes dispositivos na electrónica. A crescente necessidade de desenvolvimento na área da electrónica transparente faz com que este seja um campo emergente de investigação e de grande desenvolvimento.

Nesta tese, foi feito um avanço na electrónica transparente devido ao facto de ter sido desenvolvido um novo método de fabrico de um óxido semiconductor tipo-p, o óxido de estanho, e a sua aplicação em transístores de filme fino com sucesso.

O óxido de estanho utilizado como camada activa no transistor de filme fino foi depositado por pulverização catódica reactiva de rádio frequência assistida por magnetron. A grande diferença e inovação apresentada nesta tese relativamente a outros trabalhos desenvolvidos em dispositivos baseados em TOSs tipo-p, residiu no facto do processo ter decorrido à temperatura ambiente. Esta inovação traz grandes vantagens a diferentes níveis. Para além de se tornar um processo economicamente mais viável, permite a utilização de substratos de baixo custo como seja o caso de materiais poliméricos e derivados de celulose (papel).

O estudo detalhado do material foi realizado através de várias técnicas de caracterização tendo inferido as propriedades eléctricas, ópticas, estruturais, composição química, e morfologia.

O SnO obtido tem uma estrutura tetragonal, apresentando os filmes mobilidades entre 0,7 cm²/Vs e 7 cm²/Vs, e uma concentração de portadores entre 10¹⁶ e 10¹⁷ cm⁻³.

Foram obtidos semicondutores tipo-p para os filmes depositados com uma pressão parcial de oxigénio entre 5 e 15%

A energia de hiato óptico para a transição directa foi de 2,77eV, o que está de acordo com o relatado em diferentes trabalhos existentes na literatura.

Após a obtenção do óxido semiconductor tipo-p, produziram-se os TFTs. Utilizou-se como material dieléctrico o ATO (*Aluminium-Titanium-Oxide*), como eléctrodo de porta o ITO (*Indium-Tin-Oxide*) e como eléctrodos de fonte e dreno uma dupla camada de Ni/Au.

Obtiveram-se TFTs a funcionar nos diferentes modos, de depleção e enriquecimento, com tensões limiares de 4,67 V e -3,74 V respectivamente. O TFT de depleção apresenta mobilidades de efeito de campo e de saturação de $\mu_{FE} = 1,24 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e $\mu_{SAT} = 0,97 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, respectivamente. O TFT de enriquecimento apresenta mobilidades um pouco mais baixas, $\mu_{FE} = 1,14 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e $\mu_{SAT} = 0,95 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. A razão I_{on}/I_{off} é $\sim 10^3$ para ambos os dispositivos.

ABSTRACT

Transparent oxide semiconductor (TOS) are materials that exhibit electrical conduction and optical transparency. The most common applications of these materials are in solar cells, light emitting diodes, LCDs (Liquid Crystal Display), image sensors and thin film transistors, being the latter application extensively investigated and developed in recent years, taking into account the wide application of these devices in electronics. The growing need of development in the field of transparent electronics makes this is an emerging field of research and development. In this thesis, an advance was made in transparent electronics by developing a new method of manufacturing a p-type oxide semiconductor, tin oxide, and its application in thin film transistors.

Tin oxide used as active layer in thin film transistor was deposited by sputtering. The difference and innovation presented in this thesis compared with others works about devices based on p-type TOSs was the execution of this process at room temperature. This innovation brings great advantages at different levels. In addition to becoming an economically viable process, allows the use of polymers and flexible substrates. The detailed study of the material was accomplished through various techniques of characterization of their electrical and optical properties, crystal structure, chemical composition, topology and morphology. The obtained SnO has a tetragonal structure, having mobilities of $0.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ and $7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ and a carrier concentration between 10^{16} and 10^{17} cm^{-3} . The optical bandgap for direct transition was 2.77 eV , as reported in different studies in the literature.

After obtaining the p-type oxide semiconductor, TFTs were produced. The dielectric used is ATO (Aluminum-Titanium-Oxide), the gate electrode is ITO (Indium-Tin-Oxide) and Ni / Au as source and drain electrodes. The produced TFTs operate in different modes, depletion and enrichment, with threshold voltages of 4.67 V and -3.74 V respectively. The depletion TFT has field effect and saturation mobilities of $\mu_{\text{FE}} = 1.24 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ and $\mu_{\text{SAT}} = 0.97 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ respectively.

The enrichment TFT mobilities was smaller, $\mu_{\text{FE}} = 1.14 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ and $\mu_{\text{SAT}} = 0.95 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. The ratio $I_{\text{on}} / I_{\text{off}}$ is $\sim 10^3$ for both devices.

Índice Geral

1. OBJECTIVOS	1
2. INTRODUÇÃO	2
2.1. Óxidos semicondutores transparentes	2
2.1.1. Óxido de estanho	3
2.2. Generalidades de TFTs	5
2.2.1. Constituição.....	5
2.2.2. Princípio de funcionamento. Principais características	7
2.2.3. Regimes de funcionamento e curvas características.....	10
2.2.4. Parâmetros característicos.....	12
2.3. Estado de arte dos TFTs transparentes.....	13
2.4. Estado de arte dos TFTs em papel	15
3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL: PROCESSOS DE FABRICO	17
3.1. Deposição e produção de filmes finos	17
3.1.1. Pulverização catódica reactiva de rádio frequência assistida por magnetron	17
3.1.2. Evaporação térmica assistida por canhão de electrões.....	23
3.2. Produção de TFTs	29
3.2.1. TFTs transparentes	29
3.2.1.1. Definição do padrão e deposição da camada activa e dos eléctrodos fonte e dreno	29
3.2.2. TFTs em papel	33
3.2.2.1. Definição do padrão e deposição da camada activa e dos eléctrodos porta, fonte e dreno	33
4. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	35

4.1. Caracterização dos filmes finos	35
4.1.1. Determinação da espessura	35
4.1.2. Caracterização Óptica	36
4.1.3. Caracterização eléctrica.....	38
4.1.4. Caracterização Estrutural	43
4.1.4.1. Difrakção de raios X	43
4.1.5. Caracterização Morfológica	45
4.1.5.1. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM).....	45
4.1.5.2. Espectroscopia de Foto-electrões de Raios-x (XPS).....	47
4.2. Caracterização eléctrica dos TFTs	50
5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	51
5.1. Óxido de Estanho	51
5.1.1. Caracterização Eléctrica.....	52
5.1.2. Caracterização Óptica	56
5.1.3. Caracterização Estrutural	59
5.1.4. Caracterização Morfológica	63
5.1.4.1. Microscopia Electrónica de Varrimento	63
5.1.4.2. Espectroscopia de fotoelectrões de raios X	67
5.2. Caracterização eléctrica dos TFTs	70
5.2.1. TFTs transparentes	70
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	79
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

Índice de tabelas

Tabela 2.1 - Candidatos para HMCs e respectiva configuração electrónica	2
Tabela 2.2 - Dados cristalográficos e distâncias interatómicas para o SnO	4
Tabela 3.1 - Condições de deposição utilizadas para a deposição dos filmes de SnO.	22
Tabela 3.2 – Condições de pressão para os filmes produzidos.	22
Tabela 3.3 – Parâmetros de deposição usados no sistema de evaporação térmica por canhão de electrões	28
Tabela 4.1. Parâmetros escolhidos para a caracterização eléctrica dos TFTs em vidro	50
Tabela 4.2. Parâmetros escolhidos para a caracterização eléctrica dos TFTs em papel	50
Tabela 5.1. Condições de deposição para obtenção dos filmes de SnO _x	51
Tabela 5.2. Propriedades eléctricas dos filmes.	52
Tabela 5.3. Transmitância média (400-800 nm) dos filmes produzidos na zona do visível. .	57
Tabela 5.4. Transmitância média (400-800 nm) dos filmes produzidos aplicados aos TFTs na zona do visível.....	58
Tabela 5.5. Tamanho de grão das cristalites.....	62
Tabela 5.6. Percentagens atómicas para o Sn e O e rácio atómico O/Sn para os filmes sem recozimento (3 e 4) e recozidos a 200°C ao ar (3A e 4A).....	67

Índice de Figuras

Figura 2.1. Estrutura atómica da SnO	5
Figura 2.2. Desenho esquemático do transistor MOSFET	6
Figura 2.3. Desenho esquemático da estrutura moderna do transistor MOSFET	6
Figura 2.4. Estruturas comuns em TFTs	7
Figura 2.5. Funcionamento do condensador semiconductor tipo-p com a) canal fechado e b) canal aberto.	9
Figura 2.6. Diagrama de bandas de energias para um TFT tipo-p onde $\phi_m < \phi_s$ em a) equilíbrio e b) ao aplicar-se uma tensão de porta negativa	10
Figura 2.7. Curvas características de um TFT tipo-p: a) entrada e de b) saída.	11
Figura 3.1. Esquema exemplificativo do ião no alvo.....	19
Figura 3.2. Interior da câmara de deposição por PVD.....	19
Figura 3.3. Sistema de Pulverização catódica reactiva de rádio frequência.	21
Figura 3.4. Esquema simplificado do processo de evaporação por feixe de electrões	24
Figura 3.5. Foto do equipamento de deposição por feixe de electrões	25
Figura 3.6. Unidade de evaporação por feixe de electrões com cadinho rotante com quatro compartimentos	26
Figura 3.7. Foto da unidade de evaporação onde se pode ver um dos 4 cadinhos existentes no sistema utilizado.	26
Figura 3.8. Pormenor do porta substratos existente no interior da camara de deposicao	27
Figura 3.9. Pormenor do sistema de vácuo onde se pode ver a Bomba turbomolecular.	27
Figura 3.10. Estrutura típica de um TFT com configuração <i>Staggered bottom-gate</i>	30
Figura 3.11. Alinhador de máscaras Karl SÜSS MA6 da SÜSS MicroTec.	31
Figura 3.12. Sequência utilizada para a produção dos TFTs.	32
Figura 3.13. Máscaras mecânicas utilizadas na produção do TFT de papel.....	33
Figura 3.14. Esquem ilustrativo das etapas de produção do TFT em papel.....	34
Figura 4.1. Perfilómetro Ambios XP-200	35
Figura 4.2. Perfil de um degrau correspondente a um filme depositado sobre um substrato	36
Figura 4.3. Sistema <i>SHIMADZU UV-VIS-NIR 3100 PC</i> , utilizado na caracterização óptica das películas produzidas	37

Figura 4.4. Sistema <i>Biorad HL 5500</i> utilizado nas medidas de resistividade e efeito de Hall	38
Figura 4.5. Esquema da montagem experimental do efeito de Hall.....	38
Figura 4.6. Geometria de Van der Pauw	40
Figura 4.7. Ilustração da definição da resistência em folha.....	40
Figura 4.8. Técnica para medida de resistência eléctrica em filmes finos. (a) A corrente e as tensões são medidas através de extensões do próprio filme. (b) Método 4 pontas para medida de resistência folha. (c) Método de Van der Pauw para medida da resistividade com geometria arbitrária ¹⁵	41
Figura 4.9. Técnica método de Van der Pauw para medida das duas resistências características R_A e R_B	42
Figura 4.10. Difracção num cristal	43
Figura 4.11. Difractómetro de raios-X HotBird Bruker-AXS, modelo D8 Discover	44
Figura 4.12. Trajecto dos electrões no Microscópio Electrónico de Varrimento.....	45
Figura 4.13. Tipos de radiação emitida por uma amostra quando submetida a uma feixe de electrões	46
Figura 4.14. Microscópio Electrónico de Varrimento.	46
Figura 4.15. Diagrama esquemático do processo de fotoemissão.....	48
Figura 4.16. Espectrómetro de fotoelectrão de raios-X (XPS)	49
Figura 4.17. Microprovador M150 da Cascade MicroTech e analisador 4155C da Agilent ..	50
Figura 5.1. Variação a) da mobilidade e b) da concentração de portadores em função dos rácios O_2/Ar	53
Figura 5.2. Variação da resistividade em função dos rácios O_2/Ar a) sem recozimento, b) recozimento a 200°C ao ar e c) recozimento a 200°C em vácuo.....	55
Figura 5.3. Variação da resistividade em função do tipo de tratamento termico efectuado. .	55
Figura 5.4. Espectro de transmitância dos filmes produzidos a) sem recozimento e b) recozidos a 200°C ao ar.	56
Figura 5.5. Variação da transmitância média no visível em função do rácio O_2/Ar	57
Figura 5.6. Espectro de transmitância dos filmes produzidos aplicados aos TFTs	58
Figura 5.7. Variação do hiato óptico em função do rácio O_2/Ar	59
Figura 5.8. Difractograma de raios-X dos filmes produzidos.....	60
Figura 5.9. Difractograma de raios-X dos filmes recozidos a 200°C ao Ar.....	61

Figura 5.10. Difractograma de raios-X dos filmes recozidos a 200°C em vácuo.....	62
Figura 5.11. Imagem SEM do filme 1 a) à temperatura ambiente, b) 200°C.	64
Figura 5.12. Imagem SEM do filme 2 a) à temperatura ambiente, b) 200°C.	64
Figura 5.13. Imagem SEM do filme 3 a) à temperatura ambiente, b) 200°C.	64
Figura 5.14. Imagem SEM do filme 4 a) à temperatura ambiente, b) 200°C.	65
Figura 5.15. Imagem SEM do filme 6 a) à temperatura ambiente, b) 200°C.	65
Figura 5.16. Imagem SEM do filme 3 depositado em papel vegetal a) à temperatura ambiente, b) 150°C e a c) 200°C.	66
Figura 5.17. Imagem SEM do filme 3 depositado em papel arquitecto a) à temperatura ambiente, b) 150°C e a c) 200°C.	66
Figura 5.18. Imagem SEM do filme 4 depositado em papel vegetal a) à temperatura ambiente, b) 150°C e a c) 200°C.	66
Figura 5.19. Imagem SEM do filme 4 depositado em papel arquitecto a) à temperatura ambiente, b) 150°C e a c) 200°C.	67
Figura 5.20. Espectro de XPS para os filmes 3 e 4, antes e depois do recozimento ao ar. ..	68
Figura 5.21. Espectro de XPS com os picos Sn 3d _{5/2} e Sn 3d _{3/2} para os diferentes filmes. ..	69
Figura 5.22. Espectro de XPS com os picos O 1s para os diferentes filmes.	69
Figura 5.23. Curvas características de a) entrada e b) saída obtidas para um canal de W/L=1.2 e V _{DS} =-1V	71
Figura 5.24. Mobilidades de efeito de campo e de saturação em função de V _{GS}	71
Figura 5.25. Curva de IDS em função de V _{GS} utilizada no cálculo de V _{th}	72
Figura 5.26. Factor S em função de V _{GS}	73
Figura 5.27. Curvas características obtidas para um canal de W/L=1 com V _{DS} =-1V a) entrada e b) saída.....	75
Figura 5.28. Mobilidades de efeito de campo e de saturação em função de V _{GS}	76
Figura 5.29. Curva de IDS em função de V _{GS} utilizada no cálculo de V _{th}	76
Figura 5.30. Factor S em função de V _{GS}	77
Figura 5.31. Imagem do TFT sobre vidro.	77
Figura 5.32. Curvas características obtidas para um canal de W/L=10 com V _{DS} =-2V a) entrada e b) saída.....	78
Figura 5.33. Imagem do TFT produzido em papel vegetal.	78

1. Objectivos

Este trabalho tinha dois objectivos distintos: O primeiro objectivo era realizar um estudo para desenvolver filmes finos de óxidos semicondutores tipo-p baseados em óxido de estanho. O segundo objectivo consistiu em produzir e caracterizar transístores de filme fino cuja camada activa foram os óxidos semicondutores tipo-p desenvolvidos.

2. Introdução

2.1. Óxidos semicondutores transparentes

A investigação em electrónica transparente tem vindo a crescer bastante nos últimos anos, tendo sido desenvolvidos e caracterizados diversos óxidos semicondutores transparentes, tanto tipo-n como tipo-p.

Os óxidos semicondutores transparentes (TOSs) fazem parte de uma classe de materiais com propriedades únicas - elevada transparência óptica e elevada condutividade eléctrica.

Tipicamente, o hiato energético destes materiais é superior a 3,1 eV e a concentração de portadores maioritários entre 10^{15} e 10^{19}cm^{-3} [1].

Estes materiais têm sido utilizados em vários dispositivos para a electrónica, optoelectrónica assim como aplicações magnéticas e sensoriais. O desempenho destes dispositivos é fortemente influenciado pela sua nano estrutura e cristalinidade.

Os óxidos semicondutores transparentes tipo-n são então uma série de óxidos metálicos, compostos de catiões (de metais pesados HMCs), com uma configuração electrónica da camada exterior do tipo $(n-1)d^{10}ns^0$ ($n>4$) e aniões de oxigénio [2].

Nos termos desta definição, os candidatos a HMCs para formar TOSs tipo-n podem ser encontrados a partir da tabela periódica. Na Tabela 2.1 encontram-se estes elementos assim como as respectivas configurações electrónicas.

Tabela 2.1 - Candidatos para HMCs e respectiva configuração electrónica [3].

Cu [Ar] $3d^{10} 4s^1$	Zn [Ar] $3d^{10} 4s^2$	Ga [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$	Ge [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$	As [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$
Ag [Kr] $4d^{10} 5s^1$	Cd [Kr] $4d^{10} 5s^2$	In [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^1$	Sn [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^2$	Sb [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^3$
Au [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	Hg [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	Tl [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$ $5p^1$	Pb [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$ $5p^2$	Bi [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$ $6p^3$

[Ar]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

[Kr]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

[Xe]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$

Praticamente todos os TOSs existentes são do tipo-n devido ao seu melhor desempenho em termos de condutividade, sendo os mais estudados e utilizados em dispositivos, o ZnO, o In_2O_3 e o SnO_2 [1].

Também ao contrário dos óxidos semicondutores transparentes tipo-n, que podem facilmente ser produzidos a partir de óxidos metálicos, o processo de obtenção de óxidos semicondutores tipo-p tem-se mostrado mais complicado.

Sendo assim, apenas alguns semicondutores transparentes tipo-p são conhecidos, sendo os principais os óxidos de cobre [1] tais como o CuAlO_2 [4], SrCu_2O_2 [5], Cu_2O [6], LaCuOS [7], $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ [8, 9], CuGaO_2 [10], $\text{CuInO}_2\text{:Ca}$ [11]. Foram também realizados estudos com o ZnRh_2O_4 [12, 13], NiO_{1+x} [14], NiO:Li [15], AgCoO_2 [8] e com o SnO [13]. Apesar da vasta lista apresentada de óxidos semicondutores tipo-p, a sua aplicação em dispositivos é no entanto bastante reduzida, para não dizer nula.

O desenvolvimento de óxidos semicondutores tipo-p possibilita uma série de novas aplicações na electrónica transparente tais como junções pn e circuitos complementares do tipo CMOS (*complementary metal-oxide-semiconductor*).

Desenvolver e aperfeiçoar novas técnicas de desenvolvimento de produção de TOSs tipo-p torna-se um desafio.

2.1.1. Óxido de estanho

Embora muitos estudos morfológicos tenham sido realizados, o controlo do estado de oxidação dos iões metálicos tem sido pouco investigado para o caso particular do Sn. O estado de oxidação é fundamental para a estrutura cristalina e funcionalidade deste tipo de materiais [16], tendo em vista a sua aplicação.

O controlo morfológico do SnO_2 termodinamicamente estável tem sido amplamente estudado, e muitos tipos de SnO_2 , tais como tubos [17], varas [18], esferas [19], e filmes [20], foram preparados por deposição química de vapor [21], sol-gel [22], pulverização catódica [23] e deposição por laser pulsado [24].

Por outro lado, a preparação de SnO é relativamente difícil, porque o Sn(II) é facilmente oxidado em Sn(IV) na presença de oxigénio [16, 25]. Existe alguma bibliografia, mas pouca, sobre filmes depositados por canhão de electrões [26], laser pulsado [13] e pulverização catódica [27].

De uma forma geral, a obtenção de um semicondutor tipo-p não é um processo fácil e temos de encontrar materiais cujas orbitais sigam certas regras.

Sendo o oxigénio o elemento mais electronegativo, o topo da banda de valência dos óxidos está fortemente localizada no ião de oxigénio (par electrão sozinho).

Assim, os buracos introduzidos no topo estão localizados nos iões de oxigénio e constituem uma armadilha profunda, impedindo os buracos de migrar no cristal mesmo sob o efeito de um campo eléctrico. Para resolver este problema as espécies cationicas têm de ser constituídas por uma camada electrónica fechada ou pseudo fechada (isto para evitar a absorção óptica na gama do visível), cuja energia seja comparável à energia dos electrões 2p dos iões de oxigénio. Com esta combinação é esperada uma considerável covalência para os níveis ligante e anti ligante.

A configuração electrónica de valência é $4d^{10}5s^25p^2$ para os átomos de estanho e $2s^22p^4$ para os átomos de oxigénio. O oxigénio é o elemento mais electronegativo, capturando dois electrões do elemento estanho e dando origem à configuração electrónica $2s^22p^6$ para o oxigénio e $4d^{10}5s^25p^0$ para o estanho. Assim, o estado de oxidação do estanho é II [25].

Neste estado, os dois electrões 5p são considerados como estando ligados, enquanto que os dois electrões 5s constituem um par sozinho.

Na tabela 2.2 apresentam-se os dados referentes à estrutura cristalina do SnO.

Tabela 2.2 - Dados cristalográficos e distâncias interatómicas para o SnO. N é o número de ligações do átomo A1.

		A1-A2	D (Å)	N	R
Sistema de cristalização	Tetragonal	Sn-O	2.23	4	1.15
Grupo espacial de simetria	$P4/nm$	Sn-Sn	3.54	4	1.22
Parâmetros de rede (Å)	$a=3.8$ $b=4.84$		3.68	4	1.27
		O-O	2.69	4	2.80
	$c=54.8382$		4.84	1	5.04

O óxido de estanho (α -SnO) cristaliza numa estrutura tetragonal. Os iões Sn^{2+} ocupam os espaços $(\frac{1}{2} 0 \frac{3}{4})$ e $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{4})$ da célula unitária [28]. A Figura 2.1 mostra que a estrutura do SnO é feita em camadas (001) com uma sequência Sn-O-Sn, e cada átomo de Sn está no vértice de uma pirâmide quadrangular cuja base é formada por quatro oxigénios com distâncias Sn-O igual a 2,224 Å [29].

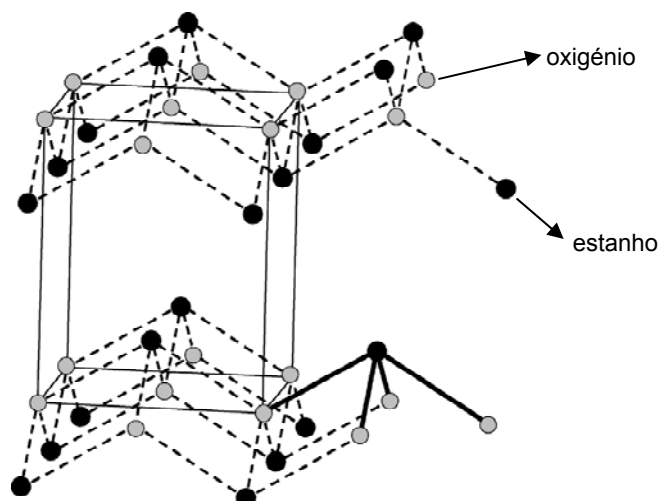


Figura 2.1. Estrutura atômica da SnO [25].

2.2. Generalidades de TFTs

2.2.1. Constituição

O TFT é um dispositivo de efeito de campo unipolar, em que se modela um fluxo de corrente lateral através da aplicação de um campo eléctrico transversal [30].

O princípio básico do transístor MOS foi proposto e patenteado já em 1928, por Lilienfeld, um cientista bastante evoluído para a época. Diz-se ser bastante evoluído, pois a realização física do transístor MOS não foi possível de realizar na altura, pela falta de equipamentos tecnológicos. A Figura 2.2 ilustra um desenho esquemático do transístor, como apresentado na patente. A limitação tecnológica da época refere-se ao não controlo da elevada densidade de estados e cargas de superfície do semiconductor. Esta elevada densidade de estados de superfície produzia uma blindagem do semiconductor, impedindo assim uma modulação da densidade de portadores, ou seja, da condutância entre os contactos de fonte e dreno, pela tensão de porta. Finalmente, apenas em 1960, foi possível fabricar um transístor MOS, na Bell Labs, por D. Kahng e M. Atalla [31].

A Figura 2.3 mostra um desenho esquemático do transístor MOS tipo nMOS (substrato p). O transístor MOS é um dispositivo com 4 terminais, sendo estes: fonte, dreno, porta e

substrato. O transistor pMOS é complementar ao nMOS, ou seja, é formado por substrato tipo-n e regiões de fonte e dreno tipo-p.

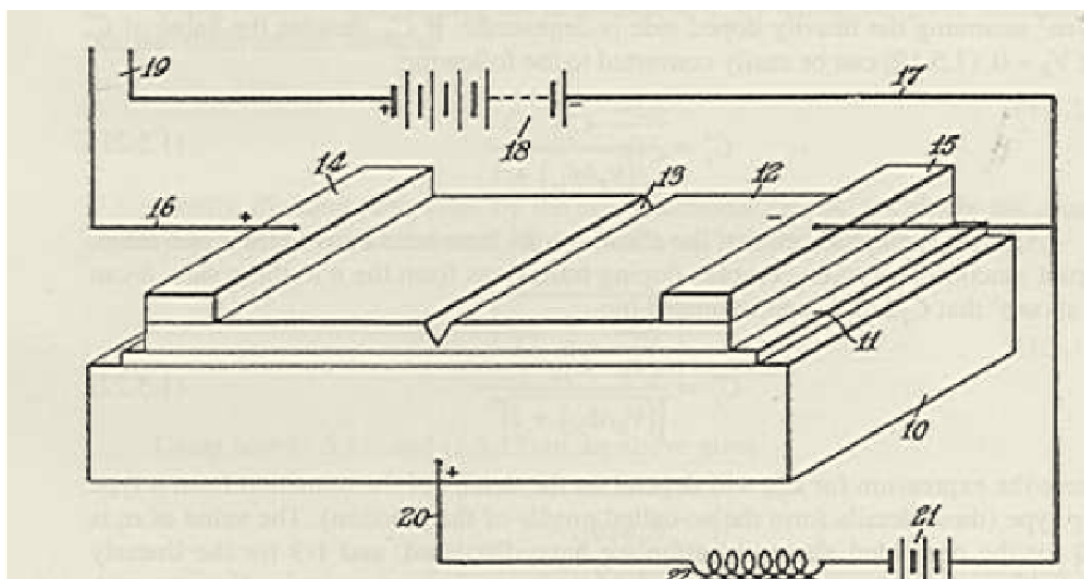


Figura 2.2. Desenho esquemático do transistor MOSFET como apresentado por Lilienfeld, em 1928 [32]

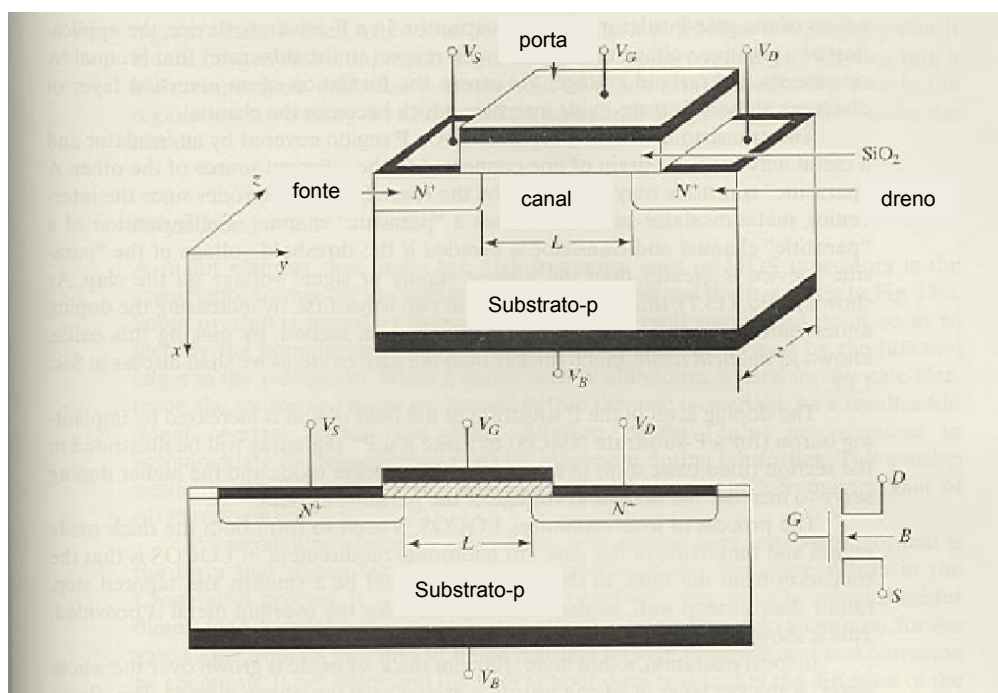


Figura 2.3. Desenho esquemático da estrutura moderna do transistor MOSFET em perspectiva, corte em secção transversal e o símbolo do transistor nMOS [32]

O TFT é constituído pelo substrato onde se depositam todas as camadas que constituem o transístor, pelo dieléctrico cujo objectivo é isolar electricamente o canal da porta, pela camada activa onde se forma o canal por onde flui uma corrente eléctrica lateral, pelos eléctrodos fonte e dreno entre os quais se aplica um campo eléctrico lateral por onde passa a corrente formada no canal e pelo eléctrodo porta no qual se aplica um campo eléctrico vertical [30, 31].

Estes constituintes do TFT podem estar em diferentes posições, dando origem a diferentes configurações, sendo as mais comuns as exemplificadas na Figura 2.4.

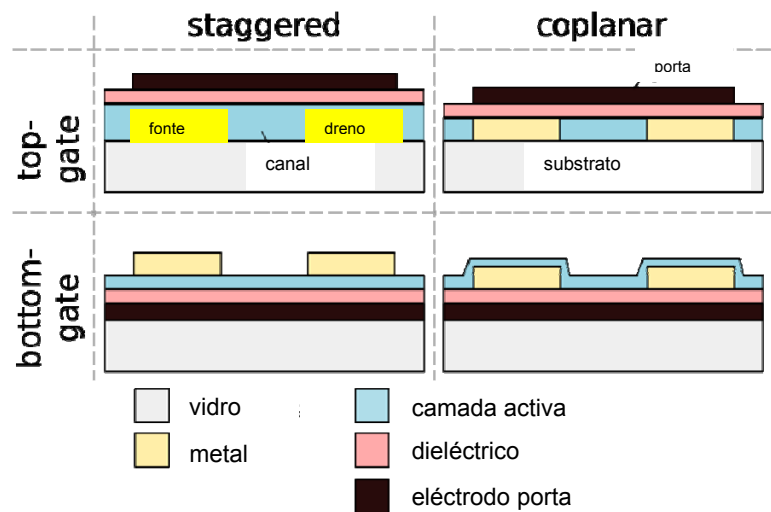


Figura 2.4. Estruturas comuns em TFTs

2.2.2. Princípio de funcionamento. Principais características

O TFT é um transístor de efeito de campo de porta isolada na qual a corrente é modelada segundo o mesmo princípio do transístor MOS [30].

As diferenças entre os dois dispositivos são principalmente nas propriedades dos materiais, na espessura do semiconductor, nos modos de condução e no processo de fabrico de circuitos integrados. Enquanto que no transístor MOS, o substrato é uma parte activa do dispositivo, geralmente silício monocristalino, o mesmo não acontece nos TFTs, o que permite separar elementos num circuito integrado. Apesar da vantagem referida anteriormente é de salientar que o processo de fabrico dos TFTs fica agora limitado a temperaturas mais baixas, pois o substrato é normalmente vidro ou materiais poliméricos, o que permitem temperaturas máximas de processamento na ordem dos 650°C enquanto que o silício monocristalino permite temperaturas de processo bem mais elevadas [30].

Para explicar o efeito de campo a analogia mais utilizada e mais simples é pensar-se num condensador plano de placas paralelas, cujas placas são constituídas de metal e de um semicondutor separados por uma camada dielétrica.

Tendo em conta que neste trabalho se produziram óxidos semicondutores tipo-p para constituírem a camada activa do TFT, a explicação vai ser baseada assumindo que o semicondutor é tipo-p, em que os portadores maioritários são buracos. Para semicondutores tipo-n, o funcionamento é exactamente o mesmo. Apenas se trocam os sinais das polarizações e os portadores maioritários são electrões em vez de buracos.

Se nenhuma tensão for aplicada ao eléctrodo porta, os portadores livres estão homogeneamente distribuídos na camada semicondutora. Se o semicondutor tiver uma baixa densidade de portadores de carga, a condutividade na camada é muita baixa, bem como a corrente entre os eléctrodos fonte e dreno resultante da aplicação de um campo eléctrico entre eles [31, 33]. Designa-se este estado por desligado (*off*) e à corrente resultante I_{DSoff} (ver Figura 2.5a).

Quando se polariza a porta negativamente, um excesso de portadores maioritários, buracos neste caso, vai ser atraído para a superfície do semicondutor tipo-p, junto à interface com o dielétrico, ficando aí concentrado numa camada muito fina. A densidade de carga nesta fina camada aumenta amplamente, criando assim um canal condutor entre a fonte e o dreno.

Ao aplicar-se um campo eléctrico entre estes dois eléctrodos cria-se um fluxo de corrente. Esta corrente designa-se por I_{DSon} , (ver Figura 2.5b) pois encontramos no estado ligado (*on*) [33].

Quanto mais negativa for a tensão de porta, mais portadores de carga são atraídos para esta interface sendo a corrente I_{DS} maior. Dependendo da condutividade do canal, a corrente aumenta linearmente com a tensão aplicada entre a fonte e o dreno até ao ponto em que o nível de quase-Fermi dos electrões diminui de tal forma que a profundidade do canal de acumulação se torna nula (condição de pinch-off do canal). Nesta situação de estrangulamento do canal, a corrente é designada por corrente de saturação, $I_{DS,SAT}$, passando a ser independente de V_{DS} [34].

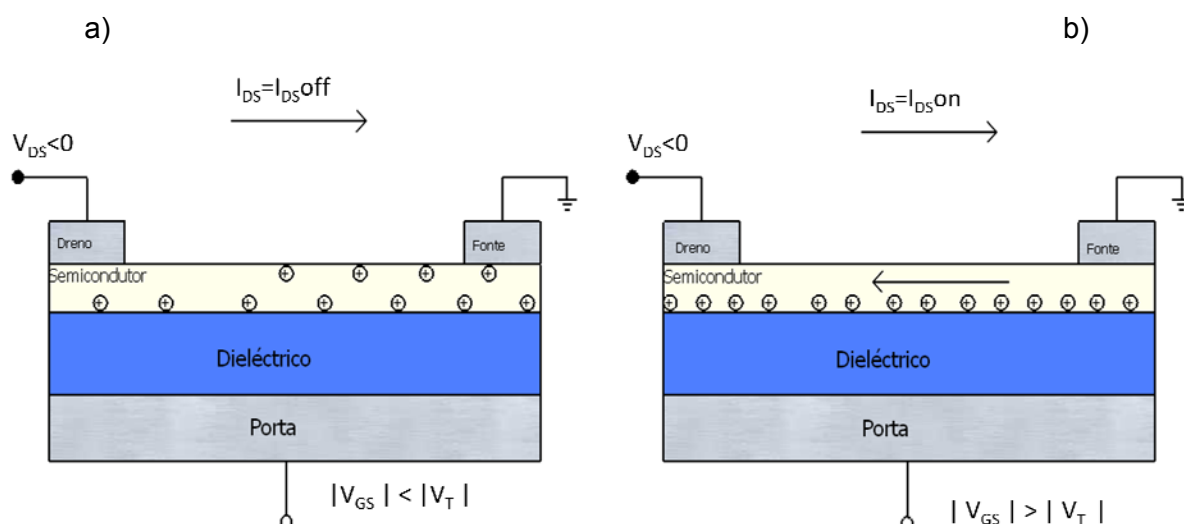


Figura 2.5. Funcionamento do condensador semiconductor tipo-p com a) canal fechado e b) canal aberto.

A mobilidade é um dos parâmetros mais importantes nos transístores. Tendo em conta que as camadas activas dos TFTs são normalmente constituídas por semicondutores policristalinos, a sua mobilidade é inferior à de um dispositivo que utilize um semiconductor monocristalino, pois existe uma maior dispersão dos portadores de carga nos limites de grão [30]. Também a espessura da camada semicondutora dos TFTs é um factor que influencia muito a mobilidade. Os efeitos da superfície influenciam fortemente a mobilidade e pelo facto da camada semicondutora ser muito fina, estes efeitos podem estender-se ao longo de toda a camada semicondutora, o que leva a que mais cargas sejam armadilhadas [33].

Assim, o material mais apropriado como canal para um TFT ideal seria um quase isolante, ou seja, em que não existem estados na interface nem armadilhas. Com este tipo de material, toda a condutividade seria devida às cargas injectadas formando um canal muito fino na interface semiconductor/dielétrico, não existindo fuga de corrente através do eléctrodo porta.

Para os TFTs que funcionam em modo de enriquecimento, a condutividade do canal para uma tensão de porta nula é zero, ou seja, o canal está fechado, e abre para uma tensão de porta negativa. Para um dispositivo que funcione em modo de depleção, já existe formação de canal sem a aplicação de uma tensão na porta. A condutividade do canal aumenta ao aplicar-se uma tensão de porta negativa e diminui com a aplicação de uma tensão de porta positiva.

Este último dispositivo é em certas aplicações menos desejável porque requer energia para o manter no estado desligado [30].

Na Figura 2. está representada a interação porta/dieléctrico/semicondutor através de um diagrama de bandas de energia para um TFT tipo-p em que a função de trabalho do material da porta é inferior à função de trabalho do semicondutor.

Quando nenhum potencial é aplicado na porta, a interface semicondutor/dieléctrico é pobre em buracos, como pode ser visto pela larga separação do nível de Fermi da banda de valência. Conforme é aplicada uma tensão de porta negativa, a curvatura da banda inverte-se, e a interface semicondutor/dieléctrico tem uma acumulação de buracos, ou seja, forma-se canal.

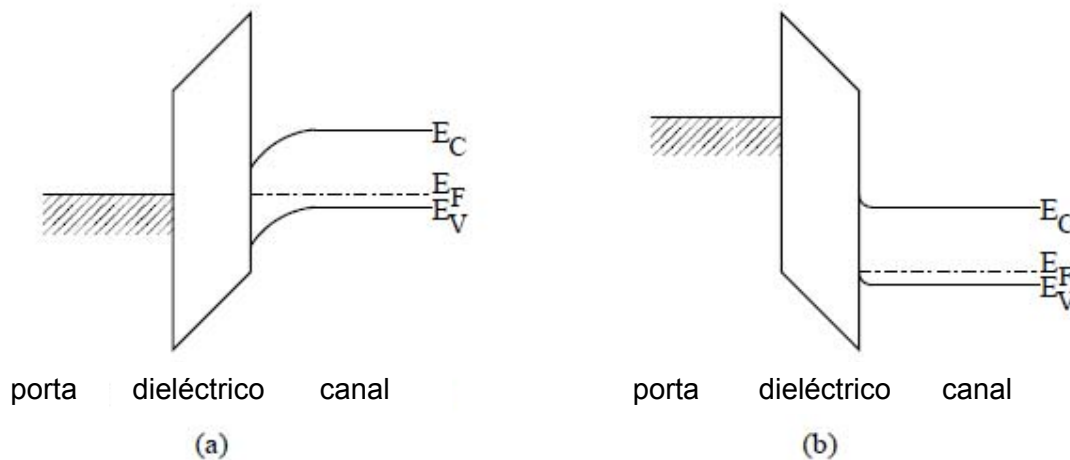


Figura 2.6. Diagrama de bandas de energias para um TFT tipo-p onde $\phi_m < \phi_s$ ¹ em a) equilíbrio e b) ao aplicar-se uma tensão de porta negativa. [33]

Outros parâmetros importantes na caracterização dos TFTs são a tensão de abertura do canal, V_{Th} , a razão I_{on}/I_{off} e o factor S .

2.2.3. Regimes de funcionamento e curvas características

Tal como já foi referido, quando se aplica uma tensão V_{GS} negativa, os transístores de efeito de campo, em que a camada activa é constituída por um material tipo-p, operam no modo de acumulação sendo as cargas acumuladas buracos. Dependendo da tensão aplicada entre o dreno e a fonte, podem-se ter dois regimes de funcionamento do transístor: o regime linear e o de saturação [30]. Para baixos valores de V_{DS} , a corrente I_{DS} aumenta linearmente com V_{DS} (regime linear) sendo calculada através da seguinte equação [31]:

¹ ϕ_m – função de trabalho do metal
 ϕ_s – função de trabalho do semicondutor

$$I_{DS} = \frac{WC_i}{L} \mu_{FE} \left((V_{GS} - V_{Th})V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right), \text{ para } V_{DS} \leq V_{GS} - V_{Th} \quad (2.1)$$

onde L é o comprimento do canal, W é a largura do canal, C_i é a capacidade por unidade de área da cama isolante, V_{Th} é a tensão limiar de abertura do canal, e μ_{FE} é a mobilidade de efeito de campo.

O verdadeiro regime linear de funcionamento do TFT ocorre quando $V_{DS} \ll V_{GS} - V_{Th}$, podendo o termo ao quadrado ser desprezado, ficando a equação 2.1:

$$I_{DS} = \frac{WC_i}{L} \mu_{FE} (V_{GS} - V_T) V_{DS} \quad (2.2)$$

Ao aumentar V_{DS} está-se a diminuir o número de portadores junto do dreno e consequentemente a estrangular o canal (*pinch-off*). Atinge-se uma corrente de saturação descrita por:

$$I_{DS} = \frac{WC_i}{L} \mu_{SAT} (V_{GS} - V_T)^2, \text{ para } V_{DS} \geq V_{GS} - V_T \quad (2.3)$$

Na Figura 2.7 estão representadas as curvas características de um TFT tipo-p, bem como os seus regimes de funcionamento.

A curva de entrada (Figura 2.7a) é obtida fazendo variar I_{DS} em função de V_{GS} para um valor constante de V_{DS} . Nas curvas de saída, I_{DS} é medido em função de V_{DS} para vários valores constantes de V_{GS} (Figura 2.7b).

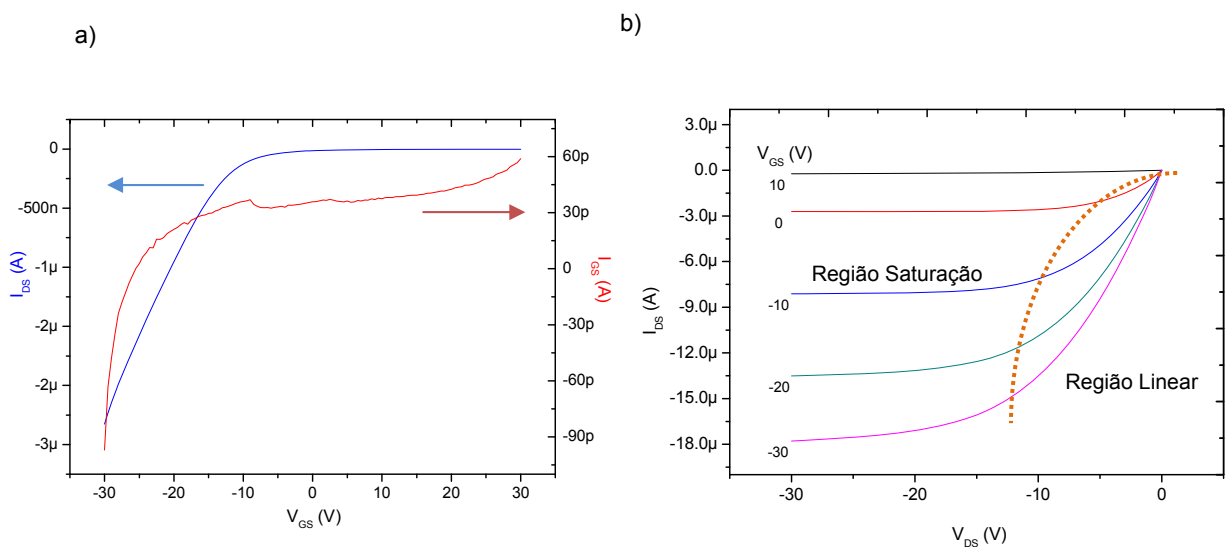


Figura 2.7. Curvas características de um TFT tipo-p: a) entrada e de b) saída.

2.2.4. Parâmetros característicos

- Mobilidade efectiva, de efeito de campo e de saturação.

A mobilidade efectiva, μ_{eff} pode ser estimada, através da condutância, g_d , dada por

$$g_d = \left(\frac{\partial I_D}{\partial V_{DS}} \right) = \mu_{eff} C_i \frac{W}{L} (V_{GS} - V_T) \quad (2.4)$$

Obtendo-se assim

$$\mu_{eff} = \frac{g_d}{C_i \frac{W}{L} (V_{GS} - V_T)} \quad (2.5)$$

V_{Th} pode ser calculado através da intersecção da recta da regressão linear do gráfico $g_d(V_{GS})$ com o eixo do x.

A mobilidade de efeito de campo, μ_{FE} , pode ser calculada em regime linear a partir da transcondutância. A transcondutância é definida como a alteração na corrente de saída para uma alteração na corrente de entrada para uma corrente de dreno constante,

$$g_m = \left(\frac{\partial I_D}{\partial V_{GS}} \right) \Big|_{V_{DS}=cte} \quad (2.6)$$

Diferenciando a equação 2.1 em função de V_{GS} tem-se

$$g_m = \mu_{FE} C_i \frac{W}{L} V_{DS} \quad (2.7)$$

$$\mu_{FE} = \frac{g_m}{C_i \frac{W}{L} V_{DS}} \quad (2.8)$$

Neste caso, V_{Th} é extraído da curva $I_{DS}(V_{GS})$, calculando o ponto de V_{GS} onde g_m é máximo, fazendo passar uma recta nesse ponto do gráfico e extrapolando o valor de tensão para $I_{DS}=0$.

Na região de saturação, a componente $\sqrt{I_{DS}}$, na equação (2.3) pode ser diferenciada em relação a V_{DS} , obtendo-se

$$g_m = \left(\frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_{GS}} \right) \Big|_{V_{DS}=cte} = \sqrt{\frac{1}{2} \mu_{SAT} C_i \frac{W}{L}} \quad (2.9)$$

Sendo a mobilidade de saturação dada por,

$$\mu_{SAT} = \frac{\left(\frac{\partial \sqrt{I_{DSAT}}}{\partial V_{GS}}\right)^2}{\frac{1}{2}C_i \frac{W}{L}} \quad (2.10)$$

V_{Th} pode ser calculado através da intersecção da recta da regressão linear do gráfico $\sqrt{I_{DSAT}}(V_{GS})$ com o eixo do x.

Normalmente, a mobilidade de efeito de campo é inferior à mobilidade efectiva, pois a dependência da mobilidade no campo eléctrico é desprezada quando na derivada de g_m .

As principais diferenças podem muitas vezes ser observadas em valores de mobilidade na região linear e de saturação. A mobilidade da região linear pode ser afectada por problemas nos contactos e, nesses casos, há desvios da linearidade da curva I_{DS} versus V_{DS} , subestimando o valor da mobilidade.

No regime de saturação, quando o comprimento do canal é comparável à espessura do isolamento da porta, ou quando apenas umas vezes maior que essa espessura, a curva I_{DS} versus V_{DS} não saturam e exibem um crescimento para V_{DS} elevado.

O cálculo da mobilidade na região de saturação a partir de tais dispositivos pode levar a valores erradamente elevados.

- *Subthreshold slope*

Define-se por factor S , *subthreshold slope*, à tensão de porta necessária para aumentar a corrente I_{DS} de uma ordem de grandeza e é dado por:

$$S = \left(\frac{\partial V_{GS}}{\partial (\log I_{DS})} \right) \quad (2.11)$$

2.3.Estado de arte dos TFTs transparentes

Praticamente todos os TFTs transparentes existentes até ao momento são tipo-n.

A primeira publicação de um TFT tipo-n parcialmente transparente usando um TCO como camada activa foi em 1964 por Klansens e Koelmans [1]. O material utilizado como camada activa foi o SnO_2 . Apesar do substrato utilizado ter sido o vidro, o facto do dispositivo ser

parcialmente transparente deve-se ao uso do alumínio como eléctrodo de porta e de um metal não especificado nos eléctrodos fonte e dreno. Este dispositivo foi feito segundo a configuração *staggered bottom-gate*. Não existem detalhes acerca do desempenho eléctrico do dispositivo [1].

Outra publicação de um TFT tipo-n parcialmente transparente surgiu em 1997 por Prins et al [35]. O TCO utilizado foi o $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ e como dieléctrico um material ferroeléctrico o $\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}$, ambos transparentes. O único material não transparente é o eléctrodo porta, SrRuO_3 . A estrutura do dispositivo é co-planar *bottom-gate*, sendo o substrato SrTiO_3 . Também não existe caracterização eléctrica tradicional para este transístor.

As primeiras publicações de TFTs totalmente transparentes surgiram em 2003, pelos grupos de Hoffman et al, Carcia e tal, Masuda et al, Nishii et al, Nomura et al, Norris et al, e Fortunato et al [36-41].

Apesar de todos os dispositivos dos diferentes grupos se basearem no óxido de zinco (ZnO) como camada activa, existem diferenças significativas no restante do dispositivo, nomeadamente nas técnicas de deposição, na estrutura do dispositivo e na temperatura máxima atingida no processo. Este último é um dos factores mais importantes no processo de fabrico de um TFT, pois quanto menor for a temperatura utilizada, mais ampla é a gama de substratos que podem ser utilizados.

Os substratos de vidro mais usuais permitem temperaturas de processamento até aos 650°C , mas caso se pretenda utilizar substratos poliméricos, essa temperatura já fica limitada aos 150°C , dependendo do polímero a utilizar [31].

Tanto os TFTs fabricados por Carcia et al, como os fabricados por Fortunato et al foram produzidos à temperatura ambiente [36, 37].

Os TFTs de Carcia et al. não podem ser considerados completamente transparentes pois foram feitos sobre um substrato de Si, que também é o eléctrodo porta, e porque os eléctrodos fonte e dreno são de Ti/Au. O óxido de porta é o SiO_2 . A razão $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ destes dispositivos é $\sim 10^6$, a mobilidade do canal é $\sim 2\text{cm}^2/\text{Vs}$ e tensão limiar de 0V [37].

Nos TFTs produzidos por Fortunato et al, o eléctrodo porta é constituído por ITO^2 , os eléctrodos fonte e dreno por ZnO:Ga e o óxido de porta é o ATO^3 . Neste caso, o substrato

² Indium-Tin Oxide

³ Aluminium-Titanium Oxide

utilizado foi o vidro. A razão I_{on}/I_{off} destes dispositivos é $\sim 10^5$, a mobilidade do canal é $\sim 27 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, bastante superior aos de Carcia et al, e a tensão limiar de 19 V [36].

Tanto nos TFTs de Carcia et al, como nos de Fortunato et al, a estrutura utilizada foi a *staggered bottom-gate*. Outros TFTs tipo-n têm sido desenvolvidos baseados em dióxido de estanho [42], óxido de índio [43-45], compostos binários e ternários tais como o óxido de índio-gálio-zinco [38, 46-48], óxido de zinco – índio [49], e óxido de zinco-índio-estanho [50], entre outros.

Em relação aos TFTs tipo-p, apenas foram reportados dois TFTs por Hosono, em 2008, baseados em Cu_2O e SnO [13, 51].

Os TFTs tipo-p cuja camada activa é o Cu_2O , foram depositados sobre MgO . O dielétrico é Al_2O_x e os eléctrodos fonte/dreno e porta são feitos de Au. É importante referir que para a deposição do Cu_2O foi necessária uma temperatura de processamento elevada ($650\text{-}850^\circ\text{C}$), impossibilitando o uso de substratos poliméricos. A estrutura do dispositivo é *staggered top-gate*. A razão I_{on}/I_{off} obtido foi de 10^3 e a mobilidade do canal de $0,26 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Nos TFTs baseados em SnO , a estrutura utilizada foi também a *staggered top-gate*. O material utilizado, tanto para os eléctrodos fonte e dreno como para a porta foram o Ni e o Au e para o dielétrico foi o Al_2O_x . O substrato utilizado foi a YSZ⁴.

Também para este dispositivo se teve de recorrer a uma temperatura de deposição da camada activa elevada, cerca de 575°C . A mobilidade do canal obtida foi de $1,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, a razão I_{on}/I_{off} de 10^2 e a tensão limiar de 4,8 V.

2.4. Estado de arte dos TFTs em papel

A primeira publicação de um TFT cujo papel tem as funções quer de substrato, quer de componente activa do dispositivo como camada dielétrica foi em 2008 por Fortunato et al [52].

Este dispositivo foi feito segundo a configuração *staggered bottom-gate*, cujo eléctrodo porta é o IZO⁵, o papel funciona como dielétrico e substrato, a camada activa é o GIZO⁶ e os eléctrodos fonte e dreno são constituídos por uma dupla camada de Al/Au. Tendo em conta a camada activa utilizada, os portadores majoritários do canal são electrões (TFT tipo-n).

⁴ Yttria-Stabilized Zirconia

⁵ Indium-Zinc Oxide

⁶ Gallium-Indium-Zinc Oxide

Estes dispositivos apresentam uma mobilidade de saturação de $\sim 30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, uma razão $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ de $\sim 10^4$ e tensão limiar de 0V. Posteriormente a este trabalho, já foram desenvolvidos outros dispositivos do género utilizando a mesma configuração.

Os TFTs do grupo de Wanta e Lim et al também foram feitos segundo a configuração *staggered bottom-gate*, mas os materiais utilizados são diferentes. A camada activa é a- InGaZnO_4 , o eléctrodo porta é ITO, os eléctrodos fonte/dreno são Ti/Au e o dieléctrico é também o papel. A tensão limiar obtida foi de 3,75 V, a mobilidade de saturação de $\sim 30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e a razão $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ de $\sim 10^4$ [53].

Sungryul et al produziu um TFT em celulose regenerada e nanotubos de carbono em multi parede ligados covalentemente (RC-MWCNT). Neste tipo de dispositivo, não é necessário um semiconductor adicional para funcionar como camada activa nem dieléctrico. No entanto, tanto a mobilidade como a razão $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ apresentam ainda valores bastante baixos [54].

3. Descrição experimental: Processos de fabrico

3.1. Deposição e produção de filmes finos

Tendo em conta o material e as técnicas existentes na câmara limpa do CEMOP, seria teoricamente possível produzir os filmes finos de óxido de estanho através de três técnicas; evaporação térmica assistida por canhão de electrões, evaporação térmica resistiva e pulverização catódica reactiva de rádio frequência assistida por magnetron.

Todas as técnicas foram experimentadas. No entanto, a técnica que melhor serviu para este fim foi a pulverização catódica reactiva de rádio frequência assistida por magnetron devido à boa adesão dos filmes ao substrato, facto não verificado aquando das deposições dos filmes finos com as restantes técnicas.

Os filmes foram então depositados a partir de um alvo metálico de estanho e posteriormente recozidos a 200°C e 400°C.

Para os eléctrodos fonte e dreno dos transístores foram depositados filmes de Ti/Au através da técnica de evaporação térmica assistida por canhão de electrões.

3.1.1. Pulverização catódica reactiva de rádio frequência assistida por magnetron

A pulverização catódica é uma técnica de deposição física de vapor (PVD), que envolve a condensação de compostos na fase gasosa para formar materiais no estado sólido, normalmente na forma de um filme fino depositado sobre um substrato. Neste processo, o material é um alvo sólido que é removido progressivamente pelo bombardeamento de iões energéticos constituindo um plasma gasoso, de baixa pressão [55].

Este fenómeno foi observado pela primeira vez por Grove e Plucker em 1852. Estes dois investigadores descobriram que durante uma descarga eléctrica entre dois eléctrodos condutores, numa atmosfera gasosa a pressão reduzida, a superfície do cátodo era pulverizada pelos iões energéticos resultantes da descarga gasosa, e que o material de que era constituído o cátodo era depositado na superfície do ânodo e nas paredes do tubo, sob a forma de um revestimento fino. Este fenómeno só foi retomado cerca de uma centena de anos mais tarde, para ser estudado e desenvolvido para a produção de filmes finos, pois na altura era considerado um fenómeno indesejável, pois o cátodo e a grelha aceleradora no tubo de gás ficavam destruídos.

Em 1938 Berghaus desenvolveu os primeiros processos de deposição física de vapores [56], mas foi só na década de 60 que as deposições iónicas começaram a ser desenvolvidas por Mattox [57], consolidando grandes expectativas em redor destas técnicas de PVD baseadas em sistemas de vácuo. Com o avanço da revolução tecnológica desenvolveram-se sistemas de vácuo, fontes de alimentação, entre outros, permitindo otimizar a qualidade da produção de revestimentos repetidamente e a custos cada vez mais baixos. Actualmente existem dezenas de variações deste processo em laboratórios de todo o mundo. A técnica de pulverização catódica reactiva é uma das técnicas mais versáteis na produção de filmes finos, dado que é facilitada a passagem do trabalho laboratorial para o industrial.

Quando um alvo é bombardeado com partículas energéticas, tais como iões acelerados, os átomos da superfície do alvo são arrancados [58, 59]. A técnica de pulverização para produção de filmes consiste basicamente em dois processos: arranque de átomos ou agregados de átomos do material que constitui o alvo e a sua deposição (na fase sólida) num substrato (Figura 3.1). Desde que a energia transferida pelos iões incidentes seja superior à energia de ligação normal do material conseguem-se arrancar os átomos superficiais. O filme do material a depositar é então obtido por acumulação dos átomos arrancados sobre um substrato colocado em frente, ou ligeiramente descentrado, relativamente ao alvo.

A pulverização catódica reactiva é realizada dentro de uma câmara de alto vácuo na qual é admitido um gás pesado, inerte a baixas pressões (normalmente o argón). O alvo é ligado à fonte de tensão negativa, e o suporte do substrato forma o ânodo (Figura 3.2) [55].

Através da aplicação de um campo eléctrico ou recorrendo ao aquecimento de um filamento, são libertados electrões que chocam com os átomos de gás dando origem à formação de iões Ar^+ , sendo estabelecida uma diferença de potencial nesta região. Os iões Ar^+ são acelerados e chocam com o alvo, resultando desta colisão a libertação de vários tipos de partículas: átomos (ou agregados de átomos) do material que constitui o alvo, iões e electrões secundários. Os átomos neutros arrancados com elevada energia cinética acabam por se depositar num substrato colocado em frente do alvo. Os electrões secundários são acelerados e podem dar origem a novos iões Ar^+ por colisão com átomos de argón.

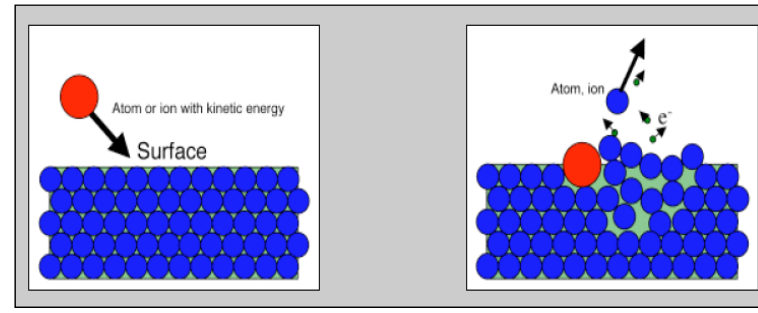


Figura 3.1. Esquema exemplificativo do íon no alvo. [60]

Um dos parâmetros mais importantes para caracterizar este processo é o rendimento de pulverização, definido como o número de átomos arrancados da superfície do alvo por íon incidente (Figura 3.1). Os principais factores que influenciam o rendimento de pulverização são o material a bombardear, a sua estrutura e composição, as características do íon incidente, e a geometria experimental dentro da câmara de deposição. Contudo, deve referir-se que existe um limiar mínimo de energia dos íões incidentes, abaixo do qual não há arranque de material do alvo. Com o incremento da energia dos íões, a taxa de pulverização aumenta de uma forma aproximadamente linear até atingir um máximo, a partir do qual decresce lentamente, mostrando que o livro percurso médio das espécies existentes no plasma tem um papel importante.

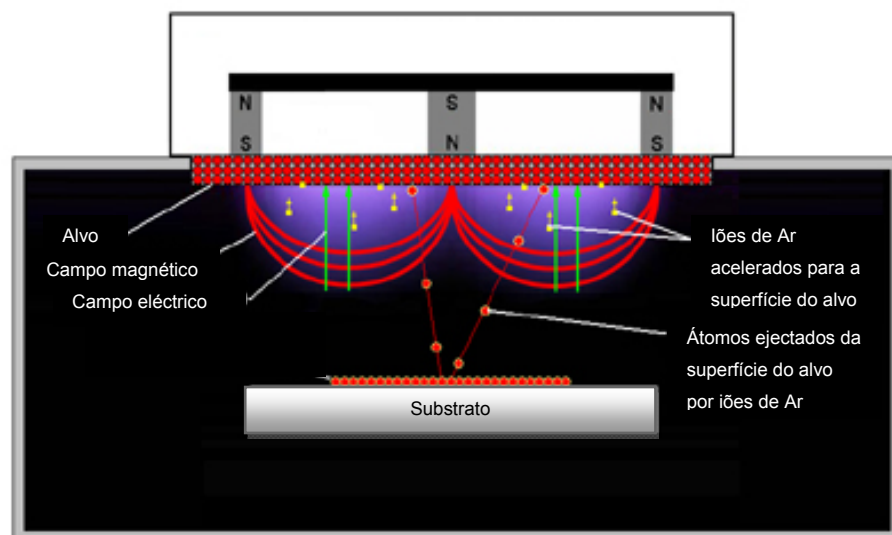


Figura 3.2. Interior da câmara de deposição por PVD. [61]

A eficiência do processo de pulverização catódica reactiva é aumentada colocando o alvo sobre um magnetron com geometria adequada (Figura 3.2), e foi descoberto por Penning, sendo posteriormente desenvolvida [62].

Com efeito, um dos problemas da técnica de pulverização é, por um lado a exigência de pressões de operação dentro da câmara bastante baixas para minimizar o processo de colisão átomo arrancado - plasma gasoso, no percurso para o substrato, e por outro lado, a pressão do gás de trabalho deve ser suficientemente alta para permitir o bombardeamento iónico necessário à manutenção do plasma.

A técnica de pulverização catódica reactiva por magnetron minimiza o problema, porque conduz a uma ionização mais eficiente a baixas pressões do gás de plasma. Para um sistema de magnetron planar, o cátodo planar assenta sobre ímãs permanentes, em geometria adequada, os quais originam um campo toroidal, em que as linhas de campo formam um percurso fechado sobre a superfície do alvo (cátodo).

A técnica é chamada então de pulverização catódica com magnetron. O confinamento do plasma conduz a mais elevadas taxas de deposição, permite ao sistema operar a pressões de gás mais reduzidas, e também à utilização de mais baixas voltagens no alvo. A técnica de pulverização por bombardeamento iónico falha quando o alvo a ser pulverizado é isolante. De facto, quando o campo eléctrico estabelecido no interior da câmara é estacionário só é possível realizar a pulverização de materiais electricamente bons condutores, pois se assim não fosse ocorreria uma acumulação de cargas no alvo (cresceria o potencial na superfície do material) conduzindo a curto prazo a um potencial nulo que impediria a continuação do processo de pulverização. A aplicação de uma tensão alternada a.c. de alta frequência HF ao alvo (pulverização por radiofrequência RF, com uma frequência típica de 13,6 MHz), permite bombardear a sua superfície com electrões no intervalo de tempo correspondente a meio ciclo, anulando a carga acumulada no meio ciclo imediatamente anterior. Esta técnica de pulverização RF permite a utilização de alvos isolantes, além de permitir assim com um só aparelho, depositar filmes condutores, isolantes e semicondutores.

Existem inúmeras vantagens da técnica de pulverização catódica reactiva, entre as quais:

- Boa adesão do revestimento ao substrato, e ainda pré-aquecer os substratos através de bombardeamento iónico e neutro da superfície do substrato.

- A possibilidade de trabalhar a pressões de trabalho muito baixas permite depositar materiais de elevada pureza.
- As temperaturas durante a deposição são relativamente baixas. A ionização directa dos átomos do material a depositar providencia benefícios previamente só conseguidos em substratos aquecidos.
- Processos tais como os efeitos dispersivos dos gases e a possibilidade de se rodar ou deslocar as amostras relativamente à fonte durante a deposição permitem uniformizar as espessuras dos revestimentos.
- Controlo da estrutura do revestimento. O bombardeamento iónico favorece o crescimento epitaxial e aumenta a mobilidade atómica.

O sistema de pulverização catódica reactiva de rádio frequência assistida por magnetrão, onde foram produzidos os filmes de SnO, é um sistema existente na câmara limpa do CEMOP, da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (Figura 3.3). Este sistema é constituído por três magnetrons planos, o que possibilita a deposição de três materiais em simultâneo. O porta substratos encontra-se na parte superior dos alvos e está preparado para suportar substratos de dimensões até $10 \times 10 \text{ cm}^2$.



Figura 3.3. Sistema de Pulverização catódica reactiva de rádio frequência existente na câmara limpa do CEMOP.

Procedimento experimental

A deposição dos filmes de estanho foi efectuada sobre substratos de vidro *Marienfeld* do *Laboratory Glassware* de dimensões 25×25 mm. O material evaporado provinha de um alvo metálico de estanho da Super Conductor Materials de pureza= 99,999% com diâmetro de 2" e espessura de 3mm.

Pegou-se então num substrato de vidro previamente limpo, colocando-o no porta substratos. Após atingida uma pressão de cerca de 4×10^{-6} mbar, abriu-se o *mass flow controler* do oxigénio e quando este atingiu a pressão desejada introduziu-se o árgon. Com a introdução dos gases referidos, a pressão no interior da câmara aumentou e só depois desta estabilizar, se ligou o gerador de potência de rádio frequência (r.f). De forma a manter a superfície do alvo nas mesmas condições é feito um pré-sputtering de 10 minutos e em seguida inicia-se a deposição.

Foi efectuado um estudo em que foram feitas várias deposições variando o rácio O_2/Ar . Nas tabelas Tabela 3.1 e 3.2 encontram-se os parâmetros de deposição utilizados.

Tabela 3.1 - Condições de deposição utilizadas para a deposição dos filmes de SnO.

Alvo	Sn metálico, Super Conductor Materials, pureza= 99,999%, $\phi=2"$, espessura=3mm
Gases	árgon oxigénio
Temperatura do substrato	Ambiente (25°C)
Distância ao alvo	15 cm
Potência r.f. aplicada (W)	50
Pbase (mbar)	$3,40 \times 10^{-6}$
PAr (mbar)	$3,00 \times 10^{-4}$
Pressão deposição (mbar)	$2,00 \times 10^{-3}$
Tempo deposição (minutos)	10

Tabela 3.2 – Condições de pressão para os filmes produzidos.

Filme	1	2	3	4	5	6
Rácio O_2/Ar	0,00%	3,40%	7,08%	11,54%	21,74%	40,00%

3.1.2. Evaporação térmica assistida por canhão de electrões

Como referido anteriormente, este sistema foi utilizado na deposição dos eléctrodos de dupla camada de Ni/Au dos transístores produzidos.

A técnica de deposição por feixe de electrões faz parte dos processos de deposição física por vapor (Physical Vapor Deposition) de filmes finos.

O processo é muito simples e consiste em aquecer o material a ser depositado a uma temperatura na qual a sua pressão de vapor seja bastante alta, de forma que partículas difundam da fonte para o restante da câmara onde se encontram confinadas. Tal como na pulverização catódica, esta temperatura de evaporação é bastante reduzida pelo facto do sistema estar a uma pressão bem menor do que a atmosférica, geralmente em torno de 10^{-4} a 10^{-5} Pa. Existe, então, um fluxo de material da fonte em direcção aos substratos. Para este fim, é importante que a concentração do gás residual no interior da câmara de deposição seja suficientemente baixa de modo que o percurso livre médio das partículas na pressão do sistema seja muito maior que a distância fonte-substrato.

É necessário que a energia cinética correspondente à componente perpendicular à superfície seja maior que a energia necessária que mantém as forças, para uma molécula deixar a superfície do material. Como a temperatura da superfície do substrato é mais baixa, as partículas, desde que haja coeficiente de adesão não nulo, condensarão e formarão o filme. É necessário um bom sistema de vácuo que garanta a pureza do material depositado [63].

Pelo facto da espessura do filme ser um parâmetro essencial na realização do dispositivo final, o estudo da sua uniformidade, em relação às características das fontes, assume uma grande importância. A taxa de crescimento usando uma fonte plana é dada por [55]:

$$R_c = \frac{m}{\pi r^2} \cos \phi \cos \theta \text{ (cm/s)} \quad (3.1)$$

em que ϕ é o ângulo medido da normal ao plano da fonte, θ é o ângulo do substrato relativamente ao fluxo de vapor, ρ é a densidade (g/cm^3) e m é a taxa de evaporação mássica (g/s) do material depositado.

O sistema no qual as deposições dos eléctrodos fonte e dreno (Au/Ti) foram realizadas é constituído por uma câmara de alto vácuo, um sistema de vácuo, um sistema de produção e focalização do feixe de electrões para o aquecimento do material e um medidor de espessura para o controle de diversos parâmetros, como a taxa de deposição e a corrente do feixe de electrões. O sistema de vácuo é formado por dois tipos de bombas: uma bomba mecânica, que permite chegar a um vácuo primário da ordem de 10^{-2} mbar na câmara de deposição, e uma bomba turbo molecular, ligada apenas quando já há vácuo primário na câmara, que atinge uma pressão final de 10^{-6} mbar.

Existem ainda dois medidores de pressão, um do tipo Pirani (que mede a pressão até o limite mínimo de 10^{-3} Pa) e um outro do tipo Penning, os quais permitem controlar a pressão no interior da câmara de deposição.

A taxa de deposição dos filmes é controlada através de um sensor de quartzo, sendo totalmente automatizado. Quando inseridos os parâmetros físicos relativos ao material que se deseja depositar, a corrente do canhão de electrões que incide sobre o material a ser evaporado é controlada directamente por este sistema. A Figura 3.4 mostra um esquema simplificado do processo de evaporação e na Figura 3.5 é apresentada uma foto do equipamento utilizado.

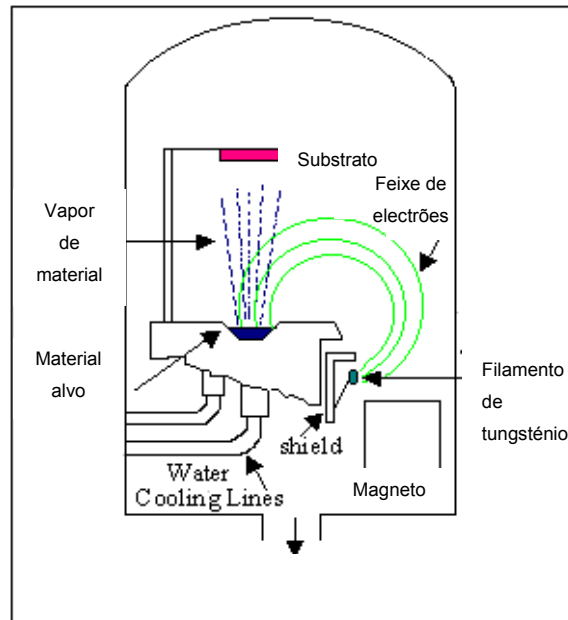


Figura 3.4. Esquema simplificado do processo de evaporação por feixe de electrões [64].



Figura 3.5. Foto do equipamento de deposição por feixe de electrões utilizado existente na câmara limpa do CEMOP.

Para atingir o material a ser evaporado, o feixe de electrões é deflectido e focalizado por meio de um campo magnético. Se o feixe de electrões é acelerado com uma voltagem apropriada, em geral entre 4 e 150 kV, é capaz de provocar o aquecimento de muitos materiais, chegando ao seu ponto de fusão ou provocando a sua sublimação e, com isso, a vaporização. Para que um feixe de electrões possa existir e ser controlado é necessário que a pressão seja igual ou inferior a 10^{-4} mbar – acima deste limite, vários efeitos indesejáveis, como descargas e capturas electrónicas, podem provocar uma forte instabilidade do feixe e assim impossibilitar a sua utilização.

As partes principais que constituem um evaporador por feixe de electrões são: um filamento de tungsténio, cátodo, aquecido por passagem de corrente eléctrica; um cilindro de Wehnelt, para focalização do feixe; um ânodo com uma abertura; elementos para deflexão e focalização magnética; um cadinho e os geradores de alta tensão do cátodo e do ânodo.

O material a ser evaporado é posto num cadinho, em geral de cobre ou grafite, refrigerado com água. Este esquema é ilustrado na Figura 3.6, e na Figura 3.7 pode-se ver uma foto do mesmo.

O ponto principal desta técnica é que somente uma pequena parte do material a evaporar chega à fusão ou sublima, e em virtude disso não existe contaminação do cadinho no filme. Isto não ocorre com outras técnicas de deposição por evaporação, como por exemplo a evaporação térmica resistiva, onde as principais desvantagens são a possível contaminação dos cadinhos e materiais de suporte, além da limitação de se trabalhar com temperaturas de evaporação relativamente baixas.

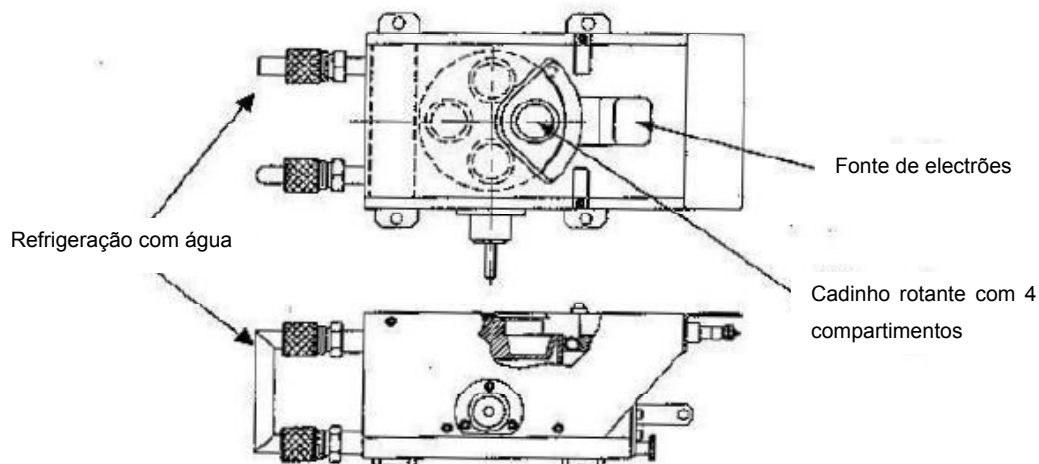


Figura 3.6. Unidade de evaporação por feixe de electrões com cadinho rotante com quatro compartimentos [64].



Figura 3.7. Foto da unidade de evaporação onde se pode ver um dos 4 cadinhos existentes no sistema utilizado.

Procedimento experimental

Neste caso, os materiais evaporados consistem em pequenos pedaços de Ti e Au (*pellets*) de 99,999% pureza (CERAC) e a distância entre o cadinho e o substrato é de 25 cm. Na Tabela 3.3 encontram-se os parâmetros de deposição utilizados.

Colocou-se o Ti e o Au nos respectivos cadinhos de grafite e os substratos num suporte. Em seguida, colocou-se o suporte no interior da câmara de vácuo. Fechou-se a câmara de vácuo e a válvula de admissão de ar e fez-se vácuo primário com recurso à bomba rotatória.



Figura 3.8. Pormenor do porta substratos existente no interior da camara de deposição



Figura 3.9. Pormenor do sistema de vácuo onde se pode ver a Bomba turbomolecular.

Atingida uma pressão de 10^{-6} mbar, introduzem-se no painel de controlo dos parâmetros do medidor de espessuras, os valores da impedância acústica e o valor da densidade do material a depositar⁷. Recorrendo ao painel de controlo do feixe de electrões, regulou-se a intensidade, a posição e abertura de varrimento de modo a que o feixe fique centrado no cadinho. Depositou-se primeiro o Ti e em seguida procedeu-se do mesmo modo para o Au. Terminada a deposição desliga-se o feixe de electrões ($V=0V$ e $I=0A$), espera-se que o vácuo recuperasse passando para $7,2 \times 10^{-6}$ mbar, que o cadinho arrefeça e os condensadores descarreguem.

Tabela 3.3 – Parâmetros de deposição usados no sistema de evaporação térmica por canhão de electrões (ρ é a densidade e Z a impedância acústica).

Material	Ti	Au
P_{Inicial} (mbar)	$1,1 \times 10^{-6} - 2,0 \times 10^{-7}$	$7,8 \times 10^{-6} - 2,0 \times 10^{-7}$
T_{Inicial} (°C)	19 – 20	19 – 20
ρ (g/cm ³)	4,5	19,3
Z (kg/cm ² s ⁻¹)	0,628	0,38
P_{Final} (mbar)	$1,1 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-7}$	$1,86 \times 10^{-5} - 6,6 \times 10^{-6}$
T_{Final} (°C)	26 – 47	36 – 47
$I_{\text{Filamento}}$ (A)	0,06 – 0,07	0,06 – 0,07
$R_{\text{Evapor.}}$ (Å/s)	1 – 2	2 – 4

⁷ Valores tabelados e existentes num handbook de química.

3.2. Produção de TFTs

Após se ter optimizado o material semiconductor tipo-p passou-se de seguida para o fabrico dos TFTs.

3.2.1. TFTs transparentes

3.2.1.1. Definição do padrão e deposição da camada activa e dos eléctrodos fonte e dreno

Tal como referido no capítulo 2.2.1, os transístores de filme fino são constituídos pelo substrato, pelo dieléctrico, pela camada activa, pelos eléctrodos fonte e dreno e pelo eléctrodo porta.

Nos transístores produzidos utilizaram-se os seguintes materiais para cada um dos componentes do transístor:

- Substrato – Vidro
- Dieléctrico – ATO⁸
- Camada Activa – SnO_x
- Fonte e Dreno – Camada dupla de Ni/Au
- Porta – ITO⁹

O eléctrodo porta e o dieléctrico não necessitaram de ser depositados, pois já se tinham vidros de borosilicato, constituídos por uma camada de ITO e uma camada de ATO, com 200 nm e 220 nm respectivamente. Estes substratos foram cedidos pela empresa Planar Systems (Finlândia).

Os TFTs aqui produzidos apresentam a configuração do tipo *staggered bottom-gate*, uma estrutura em que o eléctrodo de porta está em baixo de toda a estrutura e os eléctrodos fonte e dreno no topo desta (Figura 3.10).

⁸ *Aluminium Titanium Oxide*

⁹ *Indium Tin Oxide*

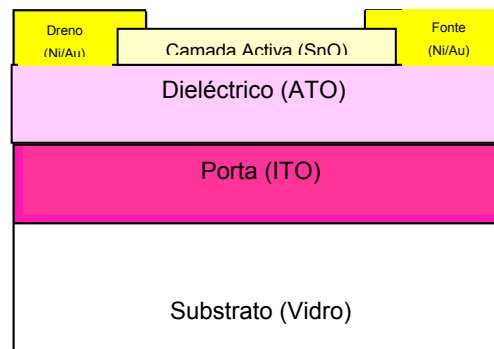


Figura 3.10. Estrutura típica de um TFT com configuração *Staggered bottom-gate*.

Uma das vantagens deste tipo de estrutura é a redução do campo eléctrico na região do dreno. Uma vez que os eléctrodos fonte/dreno se encontram em lados opostos da camada activa relativamente à porta, o campo eléctrico perto da região do dreno é menor comparativamente com a estrutura coplanar, resultando numa corrente de fuga menor.

Uma outra vantagem é que a rugosidade da superfície é evitada. A sua maior desvantagem contudo, é o facto do valor da mobilidade ser mais baixo, quando comparado com a estrutura *top-gate*, devido à maior densidade de defeitos na parte inferior do filme [65].

Como já foi referido, tinha-se um substrato de vidro com o eléctrodo porta e o dielétrico depositados (Figura 3.12a). Assim, o primeiro passo é definir o padrão da camada activa. Este padrão é definido através da técnica de fotolitografia, a qual passo a explicar resumidamente.

Depositaram-se, algumas gotas de fotoresiste positivo, uma camada de um material polimérico sensível à radiação UV por cima do dielétrico e uniformizou-se o espalhamento pela superfície através do movimento de rotação do *spinner* (*PWM32* da *Headway Research, Inc.*), com uma velocidade e tempo de espalhamento de 3000 rpm durante 10 segundos e uma velocidade e tempo de secagem de 4000 rpm durante 20 segundos respectivamente. Em seguida, o substrato foi colocado num prato de aquecimento a uma temperatura de 115°C durante 1 minuto e 10 segundos.

Colocou-se o substrato no alinhador de máscaras *Karl SUSS MA6* da *SUSS MicroTec* (Figura 3.11) onde foi também colocada uma máscara com o padrão pretendido e procedeu-se à exposição UV durante 7,5 segundos.

Em seguida, procede-se à etapa de revelação e lavagem com água ultra pura, obtendo-se assim a camada activa definida na zona onde o fotoresiste foi removido (Figura 3.12b).

Após a deposição da camada activa (Figura 3.12c), segundo o descrito no capítulo 3.1.1, seguiu-se o processo de *lift-off*, em que o substrato foi mergulhado numa tina com acetona removendo o fotoresiste existente e o filme de SnO por cima deste (Figura 3.12d).



Figura 3.11. Alinhador de máscaras Karl SÜSS MA6 da SÜSS MicroTec, existente na câmara limpa do CEMOP.

Para a definição do padrão fonte e dreno, utilizou-se novamente a técnica de fotolitografia (Figura 3.12e). A deposição destes eléctrodos foi feita por evaporação térmica assistida por canhão de electrões, descrita no capítulo 3.1.2., sendo constituídos por uma camada de níquel e uma camada de ouro. O objectivo da camada de níquel é assegurar uma melhor adesão ao substrato da camada de ouro. Após a deposição dos contactos, seguiu-se novamente o processo de *lift-off*, obtendo-se por fim o dispositivo final (Figura 3.12f).

Por fim, recozeram-se os dispositivos a 200°C ao ar durante uma hora.

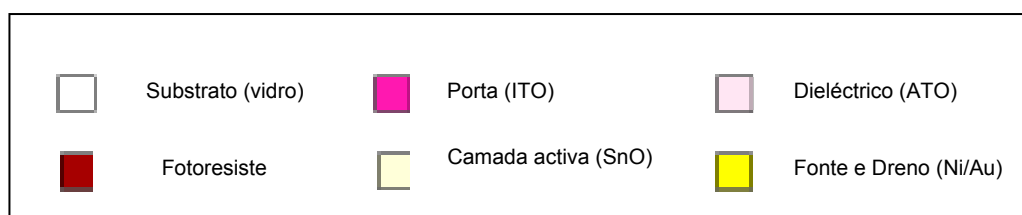
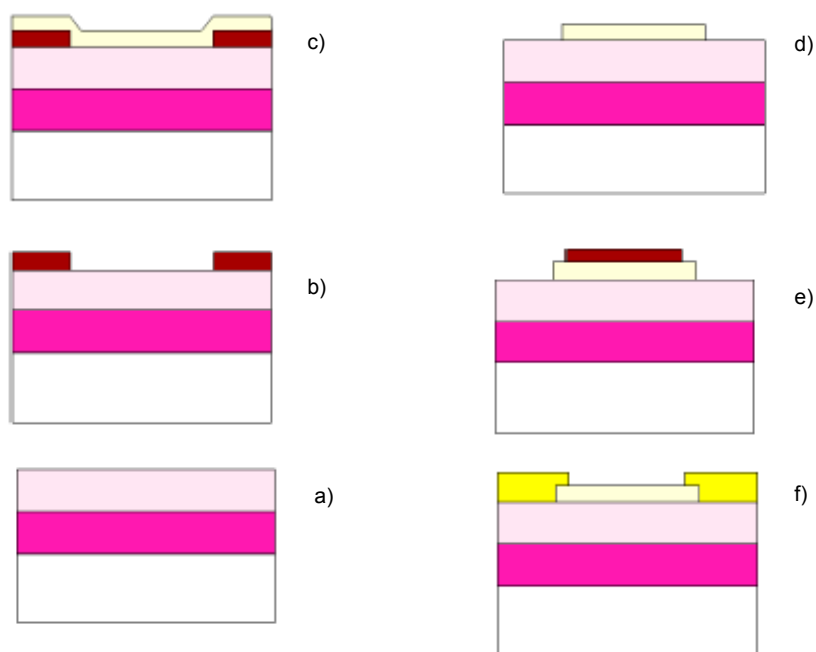


Figura 3.12. Sequência utilizada para a produção dos TFTs.

3.2.2. TFTs em papel

3.2.2.1. Definição do padrão e deposição da camada activa e dos eléctrodos porta, fonte e dreno

No caso dos TFTs feitos em papel utilizaram-se os seguintes materiais para cada um dos componentes do transístor:

- Substrato – Papel
- Dieléctrico – Papel
- Camada Activa – Semicondutor baseado em SnO (filmes de SnO produzidos)
- Fonte e Dreno – Al
- Porta – IZO¹⁰

Também estes TFTs possuem a configuração *staggered bottom-gate*. (Figura 3.14c).

A produção deste dispositivo difere da do TFT em vidro em dois aspectos. A primeira diferença é a necessidade de depositar todas as camadas constituintes do dispositivo, ao contrário do que se passa no outro dispositivo em que os substratos de vidro já continham o eléctrodo porta e o dieléctrico.

A segunda diferença consiste na utilização de máscaras mecânicas para definir os padrões, tendo em conta que o processo de fotolitografia é incompatível com o papel utilizado, uma vez que se utilizam soluções líquidas.

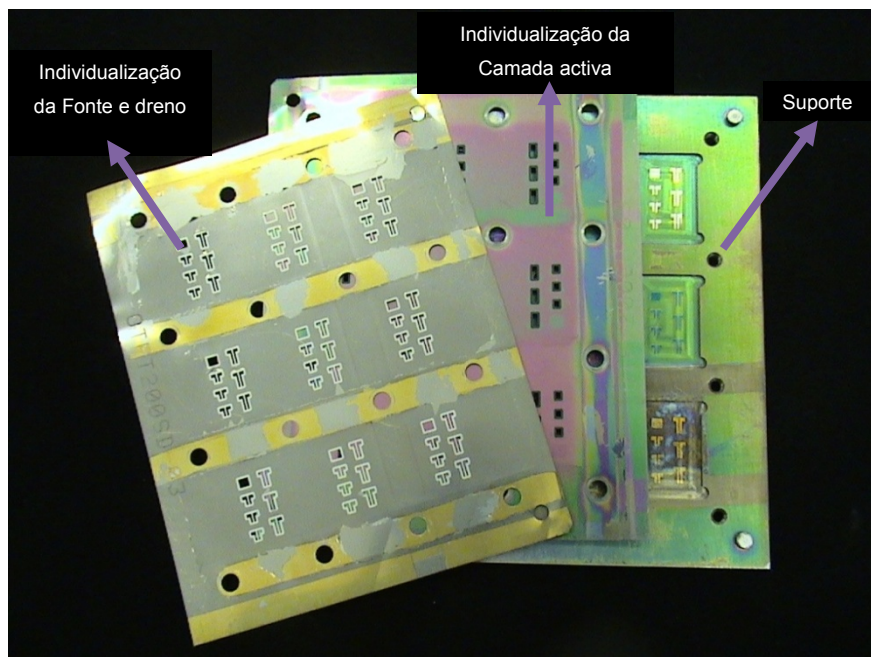


Figura 3.13. Máscaras mecânicas utilizadas na produção do TFT de papel.

¹⁰ Indium Zinc Oxide

Assim sendo, o primeiro passo consiste na deposição do eléctrodo porta num dos lados do papel (Figura 3.14a). A deposição é feita por pulverização catódica reactiva de rádio frequência assistida por magnetron. A espessura da camada depositada é de 160nm.

Em seguida depositou-se a camada activa (SnO_x) no outro lado do papel (Figura 3.14b). Para definir o padrão da área activa foi utilizada uma máscara de metal. Também esta deposição foi feita através de pulverização catódica reactiva de rádio frequência assistida por magnetron. Foram depositados filmes com uma espessura de 100 nm.

Por último depositaram-se os eléctrodos fonte e dreno de Al pela técnica de evaporação térmica assistida por canhão de electrões (Figura 3.14c). A espessura dos contactos é de 180nm.

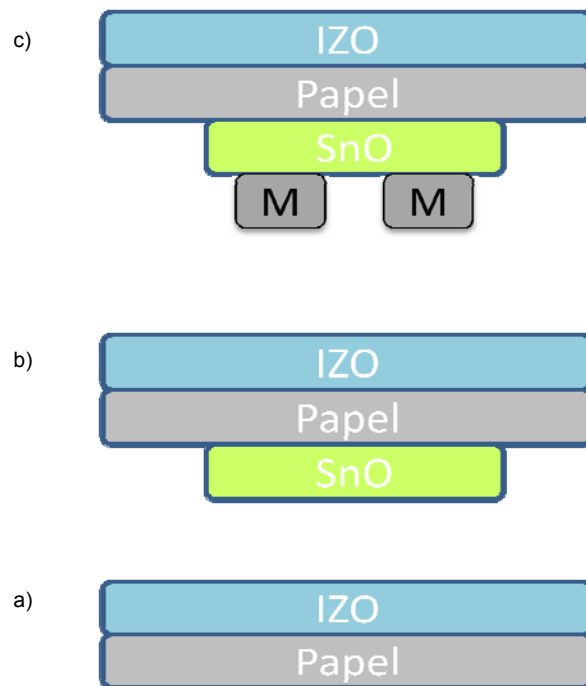


Figura 3.14. Esquem ilustrativo das etapas de produção do TFT em papel.

4. Descrição experimental: Técnicas de caracterização

4.1. Caracterização dos filmes finos

Os filmes finos produzidos foram caracterizados utilizando técnicas de caracterização óptica, estrutural, morfológica e eléctrica. São descritas neste capítulo as técnicas de caracterização utilizadas.

4.1.1. Determinação da espessura

A espessura dos filmes foi calculada utilizando o perfilómetro Ambios XP-200 existente no CENIMAT.

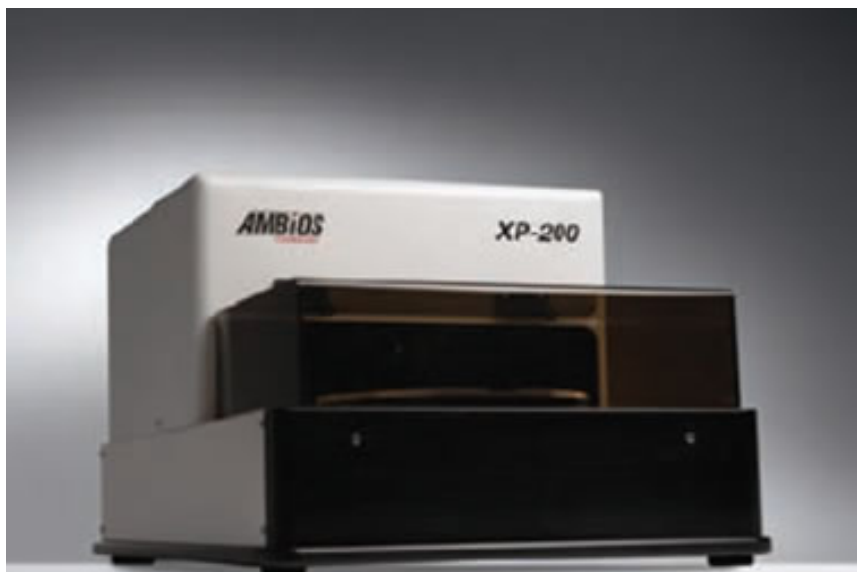


Figura 4.1. Perfilómetro Ambios XP-200 existente no CENIMAT.

De forma a se medir a espessura dos filmes depositados é necessário criar uma zona sem filme de forma a se ter um “degrau” bem definido e consequentemente medir a espessura. No gráfico da Figura 4.2 ilustra-se uma medida de espessura típica.

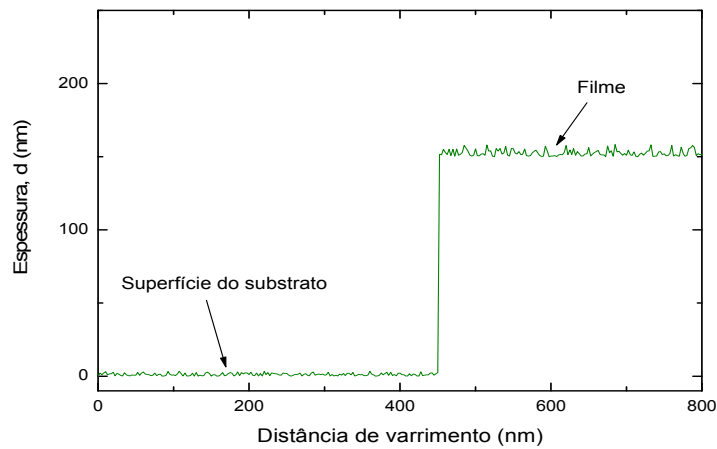


Figura 4.2. Perfil de um degrau correspondente a um filme depositado sobre um substrato.

A espessura do filme depositado é de 150nm.

Sabendo a espessura e o tempo de deposição, foi possível calcular a razão de crescimento através da fórmula

$$Rc = \frac{d}{t} \quad (4.1)$$

4.1.2. Caracterização Óptica

A técnica de caracterização óptica foi utilizada de modo a avaliar a transmitância dos filmes e calcular o hiato óptico. Para tal, utilizou-se um espectrofotómetro de duplo feixe *SHIMADZU UV-VIS-NIR 3100 PC*, existente no CEMOP (Figura 4.3) que permite então obter os valores da absorvância e transmitância dos filmes finos numa gama de comprimentos de onda entre os 190 nm e os 3100 nm (região dos infravermelhos, visível e ultra violeta).

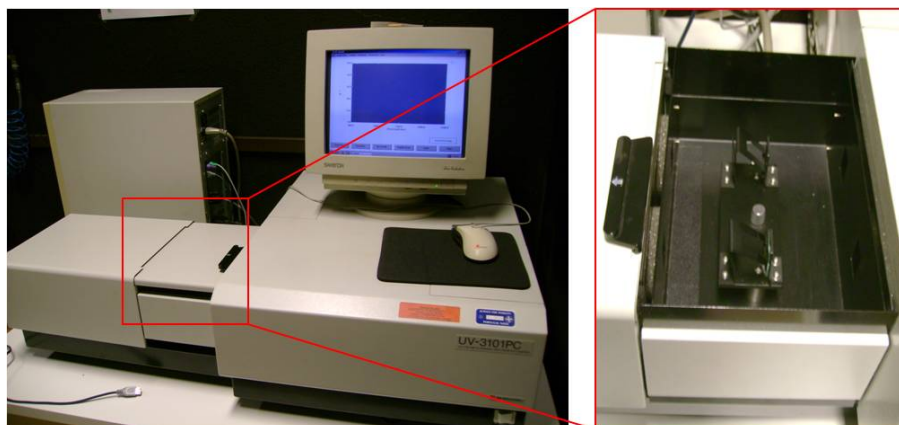


Figura 4.3. Sistema SHIMADZU UV-VIS-NIR 3100 PC, utilizado na caracterização óptica das películas produzidas, existente na câmara escura do CEMOP.

Após os testes de inicialização do sistema, programou-se um intervalo de varrimento entre os 250 e os 2500 nm. Colocou-se a amostra a analisar (depositada sobre vidro) e um vidro de referência de modo a que o espectro obtido seja apenas relativo ao filme.

O sensor do espectrofotómetro detecta o feixe que atravessa a amostra e o feixe que atravessa o vidro de referência, comparando as suas intensidades.

É possível calcular o coeficiente de absorção (α) do material, a partir das medidas ópticas obtidas através da equação,

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln[1/T] \quad (4.2)$$

onde T é a transmitância e d a espessura do filme.

O hiato óptico é determinado na região forte de absorção, fazendo uma extrapolação para o conjunto de pontos obtidos, onde se tem o coeficiente de absorção, α , em função da energia da radiação transmitida, $h\nu$, através da equação

$$(\alpha h\nu)^m = B(h\nu - E_{op}) \quad (4.3)$$

sendo h a constante de Planck, ν a frequência, B uma constante que depende da energia do fóton, E_{op} a energia do hiato óptico e m um valor característico do tipo de caracterização electrónica.

Ao traçar-se um gráfico de $(\alpha h\nu)^m$ em função de $h\nu$, observa-se qual o tipo de transição em questão através da linearidade da recta para valores próximos ou superiores a E_{op} .

A transição pode ser directa permitida ($m=2$), directa não permitida ($m=2/3$), indirecta permitida ($m=1/2$) ou indirecta não permitida ($m=1/3$). No caso dos materiais óxidos geralmente o tipo de transições é directa.

4.1.3. Caracterização eléctrica

Utilizando o sistema de efeito de Hall, Biorad HL 5500 com um campo magnético constante de 0,5T, existente no CENIMAT foi possível determinar a resistividade eléctrica, a mobilidade, a concentração de portadores e medir a tensão de Hall, indicativo do tipo de portadores maioritários da amostra.

O efeito de Hall é utilizado usualmente para caracterizar materiais semicondutores, uma vez que permite, quando conjugado com medidas de resistividade, determinar o tipo de portadores, a concentração de portadores e a sua mobilidade.



Figura 4.4. Sistema *Biorad HL 5500* utilizado nas medidas de resistividade e efeito de Hall.

Se um semicondutor, com a forma de uma barra rectangular, e no qual circula uma corrente eléctrica, é colocado num campo magnético perpendicular á corrente, surge uma força electromotriz perpendicular à corrente – designada por tensão de Hall, U_H .

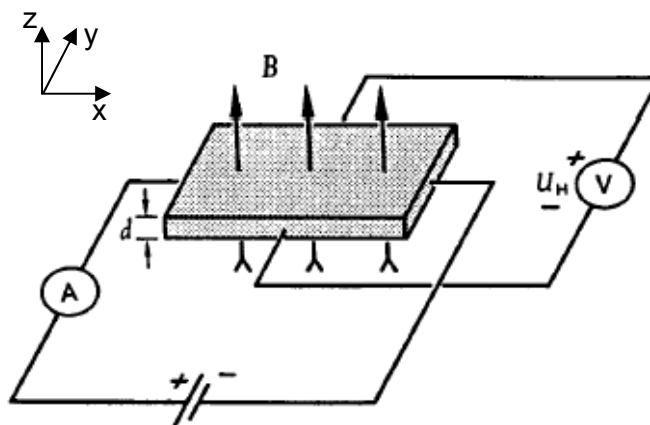


Figura 4.5. Esquema da montagem experimental que permite a observação do efeito de Hall.

Este fenómeno deve-se à força de Lorentz em que os portadores de carga que originam a corrente ao longo do filme são flectidos pelo campo magnético consoante o seu sinal de carga e a sua velocidade.

Quando o campo é moderado, a tensão de Hall U_H pode aproximar-se por:

$$V_y = U_H = \frac{R_H I_x B_z}{d} \quad (4.4)$$

onde d é a espessura do filme semiconductor, R_H é designada por constante de Hall, I_x é a corrente e B_z é o campo magnético. Uma vez que cargas positivas e negativas se movem em direcções opostas no semiconductor, ambas são desviados na mesma direcção pelo campo magnético. Se as direcções da corrente e do campo magnético forem conhecidas, o sinal da tensão de Hall indica-nos se a corrente é devida predominantemente a electrões ou a buracos. Dada a convenção de sinal indicada na Figura 4.5, a tensão de Hall é positiva para buracos e negativa para electrões.

A constante de Hall está relacionada com as mobilidades e as concentrações de portadores através da expressão:

$$R_H = \frac{r(p\mu_p^2 - n\mu_n^2)}{q(p\mu_p + n\mu_n)^2} \quad (4.5)$$

onde r é o factor de Hall, da ordem da unidade, μ_n e μ_p são as mobilidades de electrões e buracos respectivamente e q , p e n são respectivamente a carga dos portadores, a concentração de buracos e a concentração de electrões

A expressão anterior da constante de Hall não permite identificar nenhum parâmetro do semiconductor, a não ser que se possa fazer alguma simplificação. Assim, se a condutividade do semiconductor for dominada por electrões com carga $q_e = 1,6 \times 10^{-19}$ C (semiconductor do tipo-n) e $\mu_n/\mu_p > 1$, a expressão 4.5 simplifica-se ficando:

$$R_H \approx -\frac{1}{en} \quad (4.6)$$

Se a condutividade do semiconductor estiver dominada por buracos (semiconductor do tipo-p)

$$R_H \approx \frac{1}{ep} \quad (4.7)$$

A constante de Hall tem sinais opostos para semicondutores do tipo-n e do tipo-p. As equações anteriores permitem a determinação das concentrações de portadores, electrões ou buracos, e quando combinadas com as equações para a condutividade,

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \approx q\mu_p p \quad \text{ou} \quad \sigma = \frac{1}{\rho} \approx q\mu_n n \quad (4.8)$$

permitem a determinação das mobilidades dos portadores, μ_n ou μ_p .

Para as medições de Hall dos filmes finos produzidos utilizou-se a geometria de Van der Pauw em amostras com $2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$ (Figura 4.6).

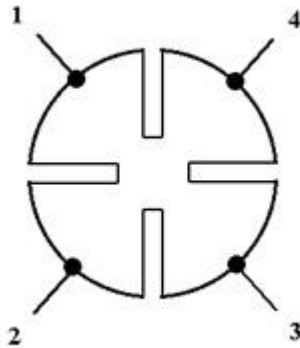


Figura 4.6. Geometria de Van der Pauw

Uma das técnicas para medir a resistência eléctrica de filmes finos é chamada de resistência em folha R_s e sua unidade é expressa em Ω/sq (Ohms por quadrado). A resistência de um filme numa secção rectangular (medida na direcção paralela à superfície do filme) conforme a Figura 4.7, é dada por:

$$R = \frac{\rho L}{db} \quad (4.9)$$

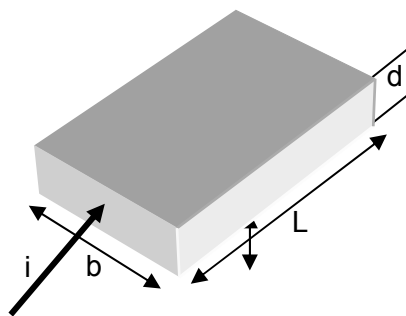


Figura 4.7. Ilustração da definição da resistência em folha [66].

Para o caso $L = b$ temos

$$R = \frac{\rho}{d} = R_S \quad (4.10)$$

Para muitos metais condutores e filmes semicondutores, a técnica empregada para a medida de resistência é a utilização de quatro terminais dispostos sobre a superfície da amostra na qual se quer medir. Dois destes terminais têm a função da passagem de corrente sobre a amostra, os outros dois restantes têm a finalidade de medir a tensão [67]. A Figura 4.8 mostra algumas configurações utilizadas para medir a resistividade eléctrica.

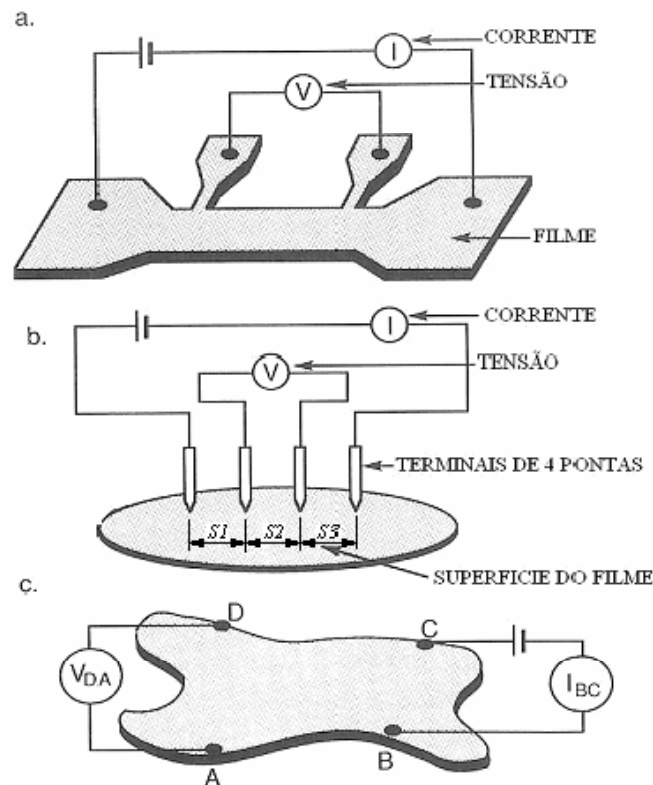


Figura 4.8. Técnica para medida de resistência eléctrica em filmes finos. (a) A corrente e as tensões são medidas através de extensões do próprio filme. (b) Método 4 pontas para medida de resistência folha. (c) Método de Van der Pauw para medida da resistividade com geometria arbitrária¹⁵

O método utilizado no âmbito deste trabalho foi o de Van der Pauw. A técnica de Van der Pauw é bastante usada na indústria de semicondutores para determinar a resistividade de filmes uniformes [68, 69]. Para obter as duas resistências características (ver Figura 4.9), aplica-se uma corrente dc entre contactos 1 e 2 medindo-se uma tensão V_{43} do contacto 4 para o 3.

Depois, aplica-se uma corrente entre os contactos 2 e 3 e mede-se a tensão V_{14} entre os contactos 1 e 4. R_A e R_B são então calculadas através das expressões:

$$R_A = V_{43}/I_{12} \text{ e } R_B = V_{14}/I_{23} \quad (4.11)$$

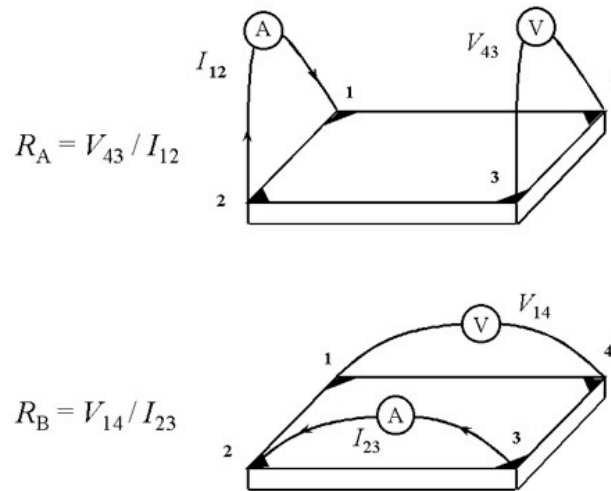


Figura 4.9. Técnica método de Van der Pauw para medição das duas resistências características R_A e R_B .

Este método de medição baseia-se no teorema de que entre R_A e R_B , existe a relação simples

$$\exp(-\pi R_A/R_S) + \exp(-\pi R_B/R_S) = 1 \quad (4.12)$$

que pode ser resolvido para R_S .

A resistividade em bulk ρ pode ser calculada através da equação

$$\rho = R_S \times d \quad (4.13)$$

4.1.4. Caracterização Estrutural

4.1.4.1. Difracção de raios X

A difracção de raios-X é uma técnica experimental, não destrutiva, muito importante na caracterização cristalográfica de sólidos. A análise estrutural de filmes finos com recurso a esta técnica permite identificar as fases presentes no material, obter informação acerca da orientação, tensões e estado policristalino dos materiais [70].

Quando os raios-X incidem num cristal, as ondas electromagnéticas penetram a estrutura cristalina. Cada plano de átomos reflecte uma parte das ondas. As ondas de diferentes planos interferem e dão lugar ao feixe difractado a um ângulo 2θ do feixe incidente [71].

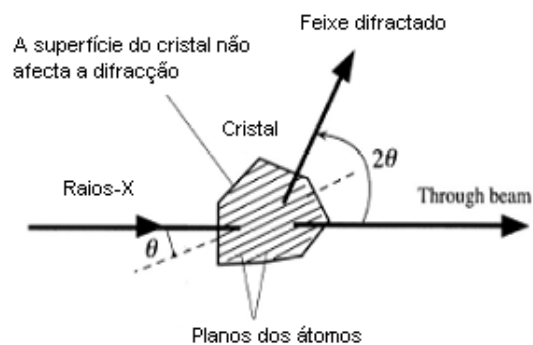


Figura 4.10. Difracção num cristal

Parte do feixe incidente não é difractado. A parte difractada pela estrutura cristalina só existe em direcções bem definidas: ângulos 2θ do feixe incidente sendo que a superfície do cristal não afecta o processo de difracção.

O ângulo de difracção, 2θ , depende do comprimento de onda do raio-X, λ , e da separação entre planos, d : (condição de difracção de Bragg):

$$2d\sin\theta = n\lambda; n=1, 2, 3, \dots \quad (4.14)$$

O tamanho de grão dos filmes produzidos foi calculado através da fórmula de Scherrer [72],

$$D = \frac{0,94\lambda}{B \cos \theta} \quad (4.15)$$

onde D é o tamanho de grão, λ é o comprimento de onda dos raios-X incidente, θ é o ângulo de difracção de Bragg e B é a largura do pico a meia altura.

As experiências de difracção de raios-X foram realizadas com o difractómetro *Bruker-AXS*, modelo *D8 Discover* no Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN) (Figura 4.11).

O difractómetro é constituído por uma fonte de raios-X, $K_{\alpha 1,2}$ do cobre com 2,2 kW, um espelho parabólico (göbel mirror) e um monocromador de Ge de 2 reflexões (220) assimétricas. No caso das medidas efectuadas no âmbito deste trabalho, foi utilizado um detector cintilador e uma "soller slit" com uma abertura de $0,12^\circ$ e a medida foi efectuada em geometria de incidência rasante [73].



Figura 4.11. Fotografia do difractómetro de raios-X HotBird Bruker-AXS, modelo D8 Discover

4.1.5. Caracterização Morfológica

4.1.5.1. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

A microscopia electrónica de varrimento permite obter imagens semelhantes às que se podem obter por microscopia óptica de reflexão, mas numa gama de ampliação extraordinariamente superior (desde 10x até 100000x), com uma profundidade de campo de 30 μm . A esta técnica está geralmente associada a técnica de espectroscopia dispersiva de Raios-X (EDS), que permite uma análise semi-quantitativa dos elementos presentes na amostra.

As amostras, previamente metalizadas, são percorridas sequencialmente por um feixe de electrões acelerado por uma tensão que varia entre 0 e 40 kV, finamente focado através de um sistema de lentes electromagnéticas.

Da interacção do feixe de electrões com a amostra resulta a emissão de diversos tipos de radiação e electrões, entre os quais os electrões secundários, a partir dos quais se forma uma imagem da amostra.

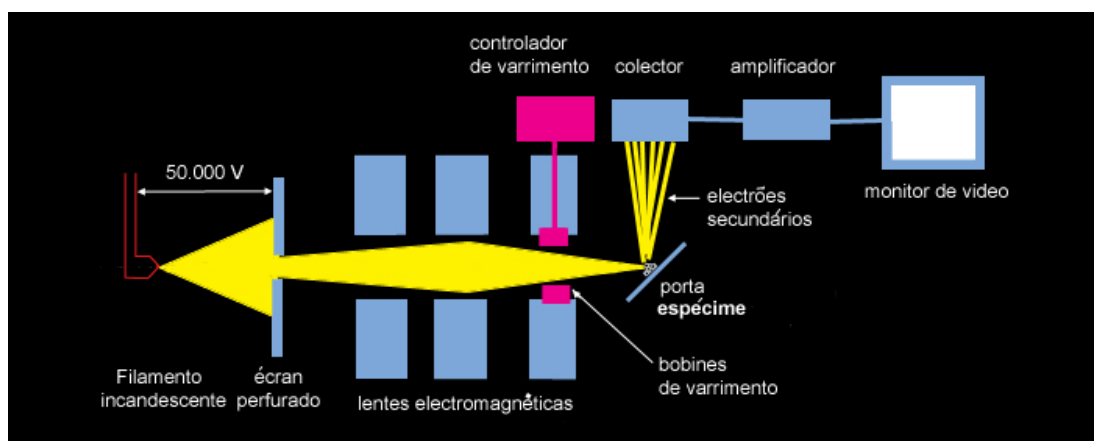


Figura 4.12. Trajecto dos electrões no Microscópio Electrónico de Varrimento [74]

Os electrões secundários são electrões da amostra que sofrem excitação “escapando-se” da superfície. Os electrões retrodifundidos (ER) permitem a distinção, na amostra em análise, de regiões de átomos leves e pesados.

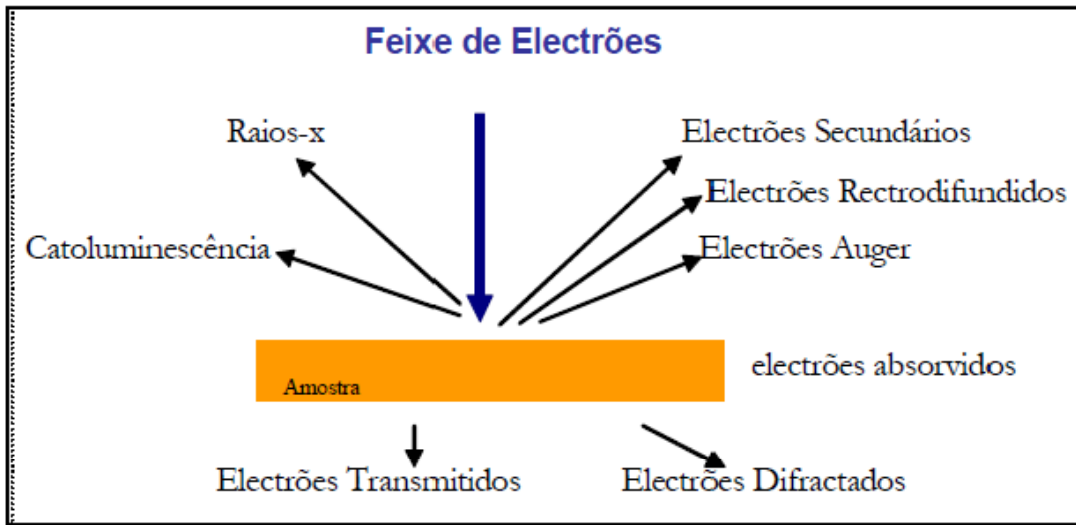


Figura 4.13. tipos de radiação emitida por uma amostra quando submetida a uma feixe de electrões

As análises de microscopia electrónica de varrimento foram efectuadas num microscópio electrónico de varrimento SEM analítico e de alta resolução com canhão de electrões por emissão Schottky (SE), com detectores de electrões secundários e retrodifundidos, da marca Hitachi, modelo SU-70, com um sistema de microanálise por espectrometria de dispersão de energias de raios-X/EDS, com o Detector XFlash 4010 de elementos leves, sem azoto líquido, marca Bruker, modelo QUANTAX 400, existente no Departamento de Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro (ver Figura 4.14).

Neste microscópio é possível ampliar a superfície da amostra até 800 000x aplicando tensões de aceleração entre os 0,5 e os 30 kV, conseguindo assim resolução até 1nm.



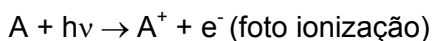
Figura 4.14. Microscópio Electrónico de Varrimento existente no Departamento de Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro.

4.1.5.2. *Espectroscopia de Foto-electrões de Raios-x (XPS)*

A técnica de XPS é a principal técnica utilizada na caracterização de superfície, fornecendo informações sobre a composição atómica da superfície, natureza e ligação dos átomos [75]. Nesta técnica, um feixe de raios-X de baixa energia, neste caso produzido pelas linhas AlK_{α} com energia de 1486.6eV é usado para ejectar os electrões da amostra.

Quando uma superfície é excitada por fotões, os electrões emitidos são designados por foto-electrões, sendo a energia destes electrões característica do elemento de onde foram emitidos.

Neste processo, o fóton incidente transfere toda a sua energia para o electrão ligado e o elemento de identificação é fornecido pela medida de cada electrão que escapa da amostra sem perda de energia, sendo a energia de cada electrão ejectado igual à energia do fóton incidente menos a energia de ligação desse electrão no átomo alvo. Ou seja, na técnica de XPS a identificação dos elementos é realizada directamente a partir das energias cinéticas dos foto-electrões ejectados, após a amostra ter sido bombardeada com raios-X, dado que esta energia se relaciona directamente com a energia de ligação do elemento ejectado [76].



Esta técnica de caracterização permite a identificação dos elementos presentes numa dada amostra em análise, bem como do seu estado químico, partindo de pequenas variações nas energias de ligações. A energia de ligação dos elementos está relacionada com o meio em que estão inseridos, podendo-se extrair informação acerca do estado electrónico do próprio átomo [77].

Esta é uma técnica muito importante quando se tem por objectivo obter análises quantitativas, bem como, informações sobre ligações química dos elementos à superfície. A estimativa das concentrações de elementos é feita a partir do número de foto-electrões emitidos. O espectro de foto-electrões obtido através da técnica de XPS permite obter uma distribuição electrónica dos átomos superficiais do sólido em análise, permitindo a obtenção de energias características de todos os átomos, através do recurso a tabelas [76].

A Figura 4.15 mostra um diagrama dos níveis de energia do processo de fotoemissão. Os níveis de energia são quantizados e os fotoelectrões possuem uma distribuição de energia cinética que consiste em picos discretos. Associados às camadas electrónicas do átomo foto ionizado.

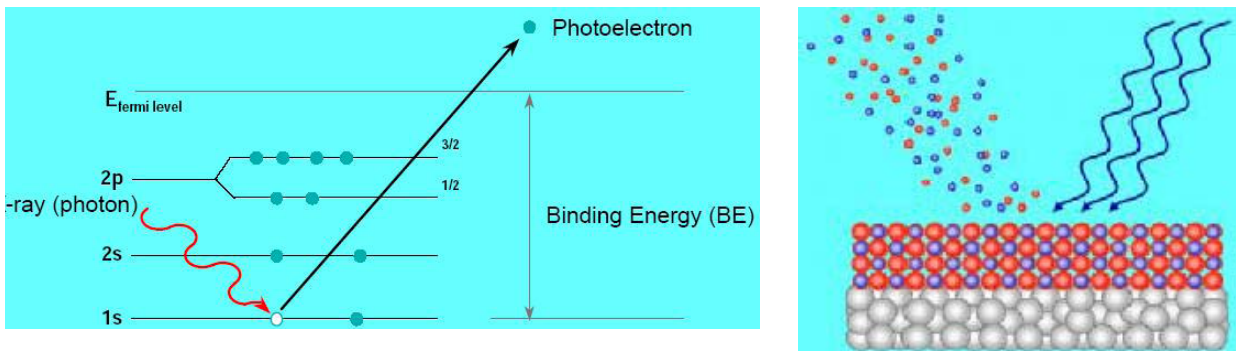


Figura 4.15. Diagrama esquemático do processo de fotoemissão. [76]

A energia cinética E_c de um foto-electrão detectado pelo analisador para uma dada amostra resulta do processo da conservação de energia que envolve o fóton de raios-X incidente ($h\nu$), do electrão com uma energia de ligação E_B , e da barreira de potencial da superfície, Φ_{Sp} , (função de trabalho) [75].

$$E_c = h\nu - E_B - \Phi_{Sp}$$

4.16

E_B mede a diferença de energia entre o nível de Fermi do material e o estado energético particular do electrão. A equação indicada acima, na prática, é um indicador do estado energético em que o foto-electrão detectado se encontra.

As energias dos electrões dos átomos são características para cada elemento e reflectem o ambiente electrónico de curto alcance circundante, permitindo a identificação da composição química dos materiais.

As amostras foram analisadas num espectrómetro de fotoelectrão de raios-X (XPS) modelo XSAM800 (KRATOS) em modo de transmissão fixa (FAT, com uma energia de passagem de 20 eV e radiação não monocromatizada (riscas AlK_{α} com energia de 1486.6eV). A potência de trabalho da fonte foi de 120 W. As análises foram feitas à temperatura ambiente em condições de ultra-alto-vácuo (UHV) situando-se a pressão na gama dos 10^{-7} Pa. Os espectros detalhados de cada uma das regiões analisadas foram adquiridos com um passo de 0.1 eV usando uma Sun SPARC Station 4 com um programa Vision (Kratos). O ajuste das curvas componentes, perfis de pseudo-Voigt, foi feito por um método de mínimos quadrados não linear usando um programa comercial – o XPSPEAK41.

Para a correcção da energia de ligação (E_L) por efeito da carga acumulada, foi utilizado o carbono adventício ($E_L=285$ eV). Para efeitos de cálculos quantitativos, os factores de sensibilidade usados foram: Sn $3d_{5/2}$, Sn $3d_{3/2}$ e O $1s$ 1.

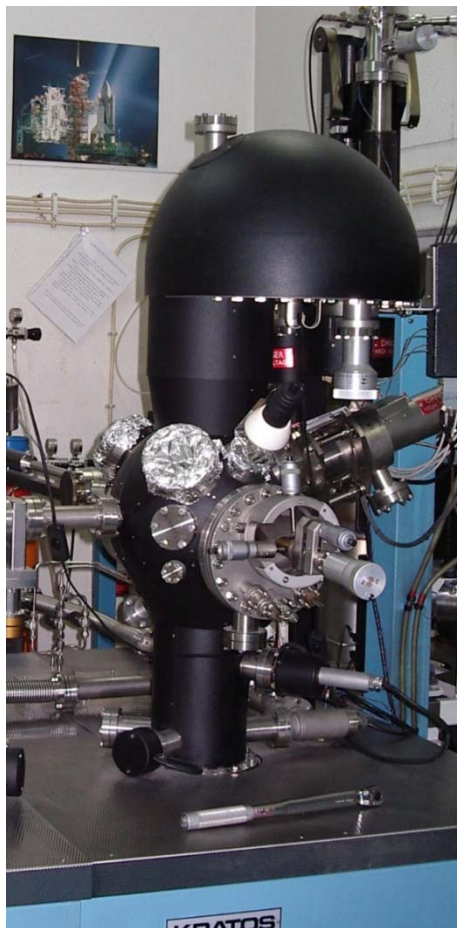


Figura 4.16. Espectrómetro de fotoelectrão de raios-X (XPS) modelo XSAM800 (KRATOS) existente no Complexo Interdisciplinar no IST.

4.2. Caracterização eléctrica dos TFTs

Foi utilizado o microprovador M150 da Cascade MicroTech ligado ao analisador de parâmetros semicondutores 4155 C da Agilent, existente no CENIMAT, para obter as curvas de entrada e de saída dos TFTs produzidos.

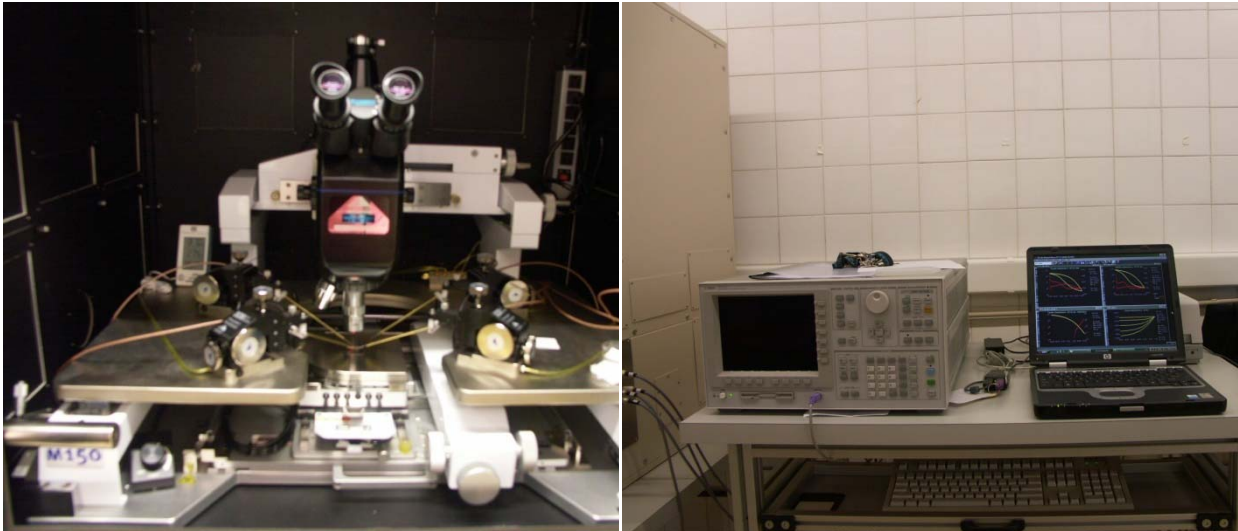


Figura 4.17. Microprovador M150 da Cascade MicroTech e analisador 4155C da Agilent existentes no laboratório 7 do CENIMAT.

Todas as medidas foram efectuadas no escuro e segundo os mesmos parâmetros de medição, e que se apresentam nas tabelas 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1. Parâmetros escolhidos para a caracterização eléctrica dos TFTs em vidro

Curvas de entrada		Curvas de saída	
Parâmetro	Valor (V)	Parâmetro	Valor (V)
V_{GS}	30 a -30	V_{DS}	0 a -30
V_{DS} (no regime linear)	-1	V_{GS}	-30 a 10
V_{DS} (no regime de saturação)	-30	Passo de V_{GS}	10

Tabela 4.2. Parâmetros escolhidos para a caracterização eléctrica dos TFTs em papel

Curvas de entrada		Curvas de saída	
Parâmetro	Valor (V)	Parâmetro	Valor (V)
V_{GS}	30 a -30	V_{DS}	10 a -50
V_{DS} (no regime linear)	-2	V_{GS}	-40 a 10
V_{DS} (no regime de saturação)	-30	Passo de V_{GS}	10

5. Apresentação e discussão de resultados

5.1. Óxido de Estanho

Os filmes de óxido de estanho foram obtidos a partir de um alvo de estanho metálico de 99,99% de pureza utilizando o sistema de pulverização catódica reactiva por rádio frequência na sua deposição, como referido no sub-capítulo 3.1.1.

O estudo foi feito realizando diferentes condições de deposições, em que o único factor de variação é o rácio O_2/Ar . Após a deposição, os filmes foram sujeitos a um recozimento ao ar e em vácuo a 200°C durante uma hora. Para uma leitura e interpretação mais fácil dos resultados, na tabela seguinte encontram-se as condições de deposição utilizadas. Muito embora se tenham feito mais amostras apenas se apresentam neste trabalho as que deram origem a um estudo coerente.

Tabela 5.1. Condições de deposição para obtenção dos filmes de SnO_x

Alvo	Sn metálico, Super Conductor Materials, pureza= 99,999%, ϕ=2", espessura=3mm
Gases	árgon oxigênio
Condições experimentais	
Temperatura do substrato	Ambiente (25°C)
Distância ao alvo	15 cm
Potência r.f. aplicada (W)	50
Pbase (mbar)	3,40x10 ⁻⁶
PAr (mbar)	3,00 x10 ⁻⁴
Pressão deposição (mbar)	2,00 x10 ⁻³
Tempo deposição (minutos)	10

Filme	1	2	3	4	5	6
Rácio O_2/Ar	0,00%	3,40%	7,08%	11,54%	21,74%	40,00%
Espessura	2600	2300	1700	2400	2500	1750

5.1.1. Caracterização Eléctrica

Através das medidas de efeito de Hall, foi possível determinar a resistividade, a mobilidade e a tensão de Hall, cujos valores se encontram na tabela 5.2.

Tabela 5.2. Propriedades eléctricas dos filmes.

Amostra (O ₂ /Ar)	Rs (Ω /sq)	ρ (Ω .cm)	μ (cm ² /Vs)	n (cm ⁻³)	V _H	Tipo
2(3,4%)	4,68E+02	1,11E-02	2,84E-02	-1,98E+22	-1,04E-06	n
3 (7,08%)	3,34E+03	5,77E-02	1,70E-02	-6,36E+21	-7,60E-07	n
4 (11,54%)	6,07E+04	1,46E+00	5,34E-02	-8,03E+19	-3,94E-06	n
5 (21,74%)	3,21E+03	8,04E-02	1,84E+01	-4,21E+18	-9,32E-04	n
200°C						
1 (0%)	2,35E+06	7,84E+01	0,0578	-1,38E+18	-4,77E-07	n
2 (3,4%)	2,09E+04	5,06E-01	6,69E+01	1,84E+17	1,02E-04	n
3 (7,08%)	5,61E+05	13,5	4,77	9,45E+16	1,83E-05	p
4 (11,54%)	1,11E+06	26,9	0,771	3,01E+17	4,50E-06	p
5 (21,74%)	84,4	0,00144	33,3	-1,31E+20	-2,80E-05	n
200°C em Vácuo						
2 (3,4%)	3,12E+00	7,33E-05	5,47E+01	-1,56E+21	-2,40E-04	n
3 (7,08%)	1,08E+06	26	0,229	1,05E+18	-4,45E-07	p
4 (11,54%)	9,58E+05	23,9	0,544	4,79E+17	4,18E-07	p
5 (21,74%)	167	0,00281	31,7	-7,01E+19	-2,46E-05	n

Primeiro que tudo, é importante referir que o facto de não se encontrarem na tabela anterior as características de todos os filmes produzidos e respectivos recozimentos, se deveu à obtenção de erros no aparelho aquando dessas medições.

Em relação aos filmes não recozidos poucos foram os que se conseguiram medir no efeito de Hall face ao elevado valor de resistividade ou à heterogeneidade das amostras. Os resultados apresentados na Figura 5.1 para esses filmes não são suficientes para concluir o comportamento da mobilidade e da concentração de portadores em função do rácio O_2/Ar .

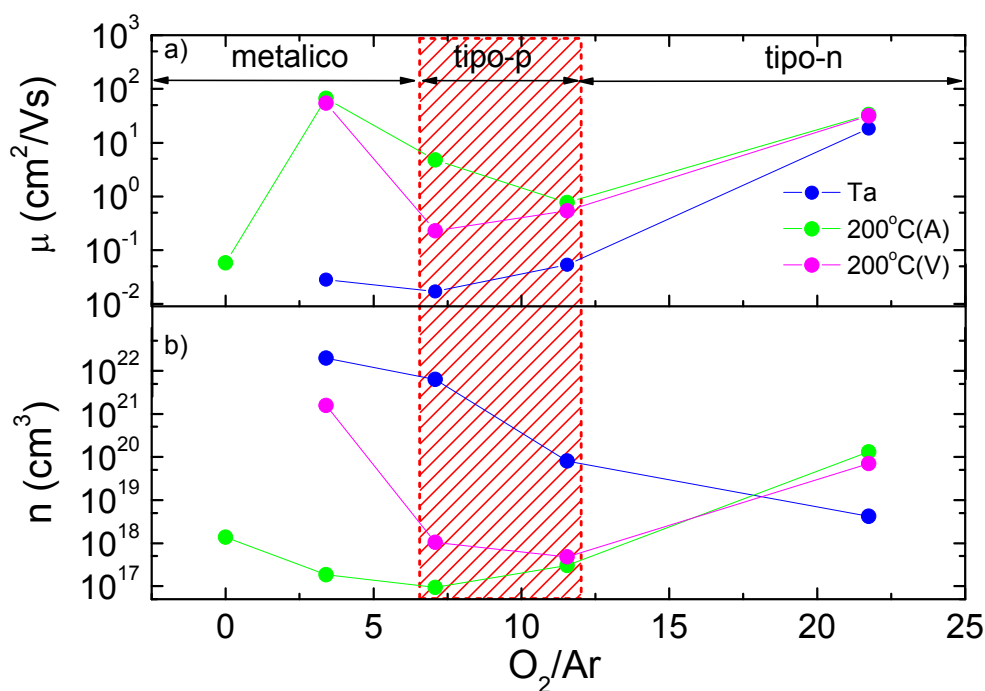


Figura 5.1. Variação a) da mobilidade e b) da concentração de portadores em função dos rácios O_2/Ar .

Os filmes recozidos a 200°C ao ar e em vácuo apresentam comportamentos similares. Para o filme sem oxigénio, o valor da mobilidade é bastante baixo, mas no entanto para um rácio de 3,4% o valor da mobilidade aumenta brutalmente. Para rácios de 7,08% e 11,54%, amostras tipo-p, os valores da mobilidade são mais baixos. Quando os portadores maioritários são novamente electrões, denota-se um aumento abrupto da mobilidade. Tal deve-se ao aparecimento da fase SnO_2 .

Em relação à concentração de portadores, observa-se um comportamento diferente. Para os filmes não recozidos a concentração de portadores diminui à medida que aumenta o rácio de oxigénio.

Nos filmes recozidos, a concentração de portadores é mais elevada nos filmes de baixo e elevado rácio de O_2/Ar . Excepto para o filme com maior quantidade de oxigénio, a concentração de portadores diminui com o recozimento.

Tendo em conta que não se conseguiram medir todas as amostras com o efeito de Hall e sendo a resistividade um dos parâmetros bastante importante para este tipo de filmes, optou-se por medir a resistividade como descrito no ponto 4.1.4.

Sabe-se que a condução eléctrica resulta da existência de defeitos no cristal, que podem actuar como níveis dadores ou aceitadores. Estes defeitos são normalmente produzidos devido tanto à existência de lacunas de oxigénio ou aos átomos de estanho intersticiais ou impurezas adicionadas intencionalmente, sendo que a energia de ionização dos dadores decresce com o aumento da sua concentração. Os átomos de oxigénio introduzidos na rede funcionam primeiramente como átomos aceitadores, promovendo a diminuição da concentração de electrões e consequentemente aumentando a concentração de buracos, aumentando a resistividade dos filmes. Com a continuação do aumento da concentração de O_2 , formam-se níveis dadores, responsáveis pela diminuição da resistividade.

Observando a Figura 5.2. conclui-se que, os iões metálicos de Sn são responsáveis pela baixa resistividade dos filmes. Quando se introduz oxigénio (valores baixos), a presença de SnO é responsável pela elevada resistividade e pela baixa concentração de portadores. O decréscimo da resistividade com o aumento da quantidade de oxigénio pode ser explicado pelas propriedades semicondutoras tipo-p do SnO. A condutividade eléctrica deve-se à quantidade de buracos e por esta razão a condutividade aumenta com o aumento de oxigénio. Com o aumento da pressão parcial de O_2 , a concentração de portadores tipo-n torna-se máxima e a resistividade mínima devido à formação de níveis dadores. Para filmes com uma quantidade já elevada de oxigénio, estes tornam-se isolantes.

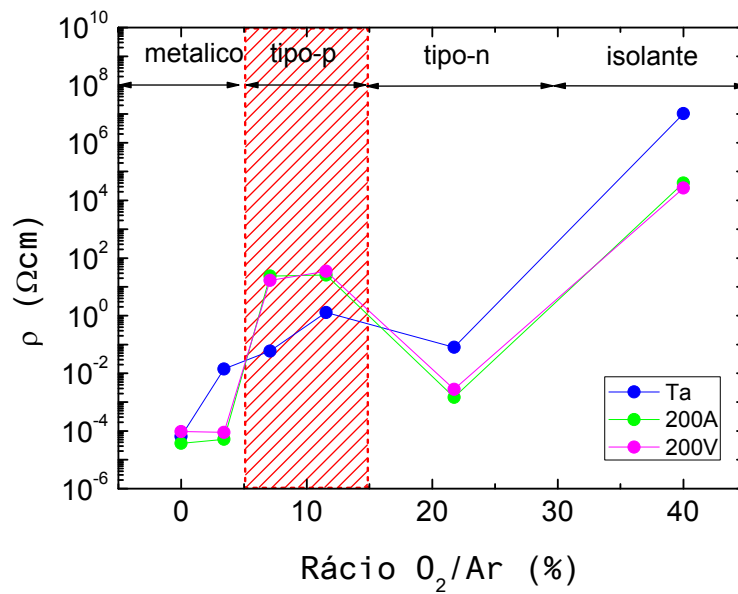


Figura 5.2. Variação da resistividade em função dos rácios O₂/Ar a) sem recozimento, b) recozimento a 200°C ao ar e c) recozimento a 200°C em vácuo.

Observando individualmente cada filme em função da condição de recozimento (Figura 5.3) observa-se um fenómeno comum consoante as fases obtidas após o recozimento.

Nos filmes metálicos, 1 e 2, e nos filmes tipo-n a resistividade diminui após o recozimento.

Os filmes 3 e 4 recozidos, que contêm tanto Sn como SnO e que apresentam propriedades tipo-p tornam-se bastante mais resistivos após o recozimento. Tal deve-se ao facto da formação de uma fase SnO, cujos portadores maioritários são buracos e como tal há um aumento na resistividade.

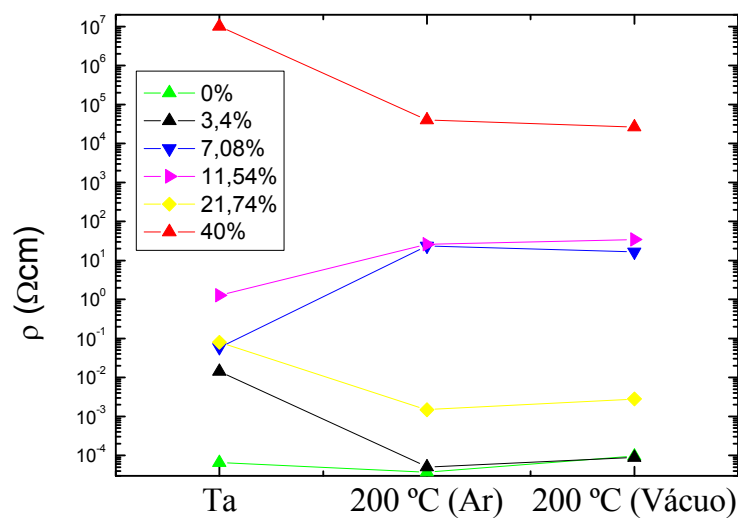


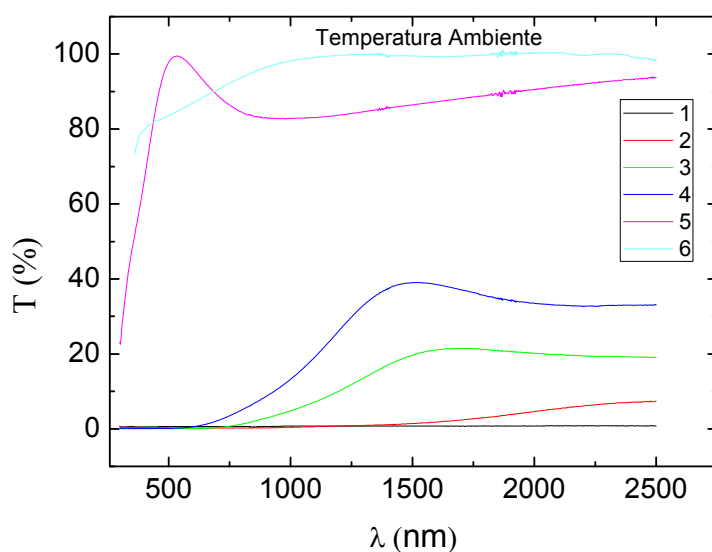
Figura 5.3. Variação da resistividade em função do tipo de tratamento térmico efectuado.

5.1.2. Caracterização Óptica

A caracterização óptica foi feita para as amostras não recozidas e as recozidas a 200°C.

As curvas de transmitância foram obtidas para comprimentos de onda entre os 300 e os 2500 nm (Figura 5.4 a e b).

a)



b)

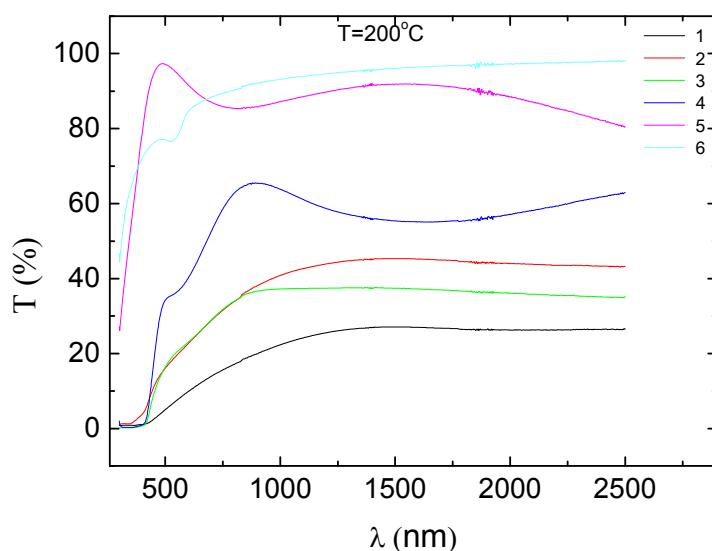


Figura 5.4. Espectro de transmitância dos filmes produzidos a) sem recozimento e b) recozidos a 200°C ao ar.

Exceptuando para a amostra com uma maior rácio de oxigénio, a transmitância média no visível é sempre superior para as amostras recozidas a 200°C (ver Figura 5.5).

Observando a tabela 5.3 nota-se uma tendência da transmitância para aumentar com o rácio O_2/Ar .

Conforme os resultados obtidos na técnica de DRX, os filmes 1,2 3 e 4 recozidos apresentam tanto picos de Sn como de SnO, sendo que a intensidade e a quantidade de picos de SnO nos filmes 3 e 4 são maiores. Talvez o facto destes filmes serem mais ricos em SnO, leve a que sejam mais transparentes que os filmes 1 e 2.

Ao aumentar-se a quantidade de oxigénio, a transmitância media no visível aumenta claramente, filmes 5 e 6.

Tabela 5.3. Transmitância média (400-800 nm) dos filmes produzidos na zona do visível.

Ta	Transmitância média (%) no visível		
Filme	Média	Mínima	Máxima
1	0,57	0,54	0,59
2	0,27	0,24	0,31
3	0,24	0,03	1,27
4	1,20	0,07	5,03
5	90,52	66,27	99,46
6	87,03	79,77	93,75

T=200°C	Transmitância média (%) no visível		
Filme	Média	Mínima	Máxima
1	9,41	1,09	17,12
2	21,77	3,82	33,87
3	21,51	0,67	33,97
4	39,54	0,97	62,78
5	90,52	79,20	97,34
6	82,71	72,24	90,34

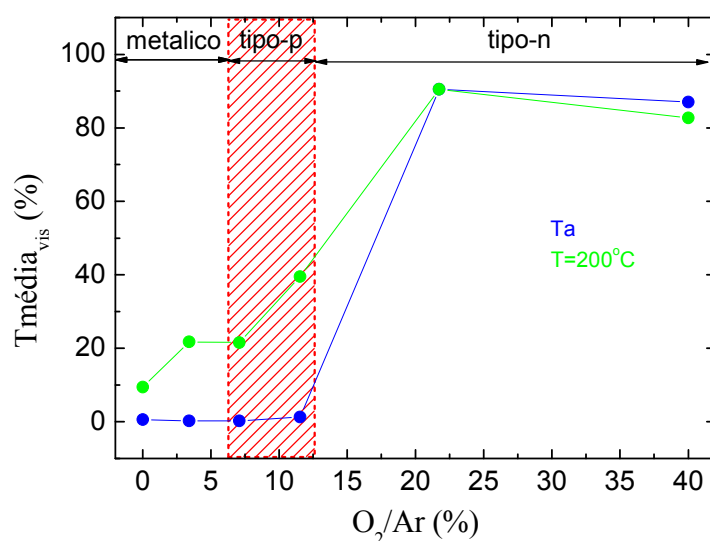


Figura 5.5. Variação da transmitância média no visível em função do rácio O_2/Ar

As espessuras destes filmes são relativamente elevadas comparativamente aos filmes utilizados como camada activa nos TFTs. Assim, para que se tenha uma noção exacta da transmitância dos filmes quando aplicados aos TFTs, fizeram-se medidas de transmitância para os filmes 3 e 4 recozidos a 200°C ao ar com 30 nm de espessura, pois foram estas as condições utilizadas para a concepção do dispositivo.

Tal como esperado, a transmitância no visível é bastante superior para espessuras menores (Figura 5.6e Tabela 5.4).

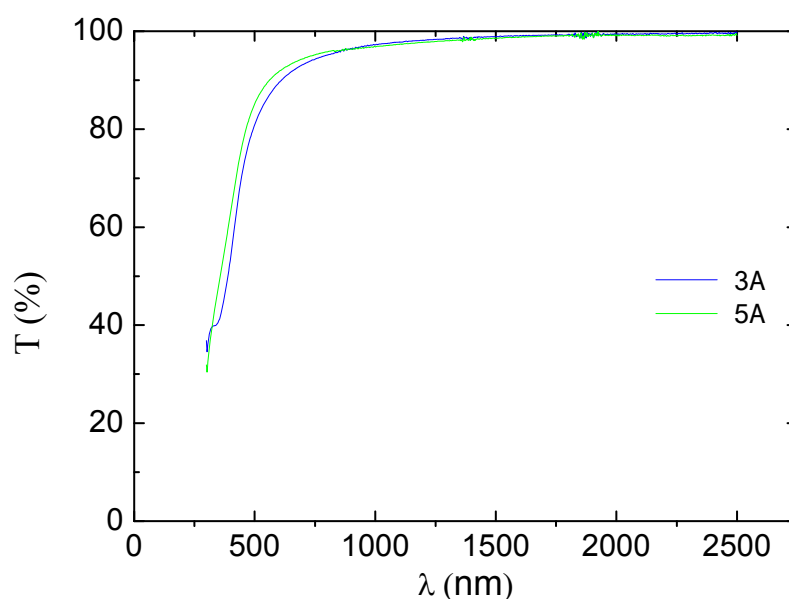


Figura 5.6. Espectro de transmitância dos filmes produzidos aplicados aos TFTs

Tabela 5.4. Transmitância média (400-800 nm) dos filmes produzidos aplicados aos TFTs na zona do visível.

Filme	Transmitância média (%) no visível		
	Média	Mínima	Máxima
3A	85,34	53,85	95,09
4A	88,32	63,05	95,77

Tal como discutido no ponto 4.1.2, o hiato óptico é calculado através da equação (4.2). Tem-se neste caso $m=2$ para a transição electrónica directa permitida. A determinação do hiato óptico é feita através da representação de $(\alpha h\nu)^2$ em função de $h\nu$ seguida da extrapolação da regressão linear até intersectar com o eixo das abcissas. Na Figura 5.7 apresenta-se a variação do hiato óptico em função do rácio O_2/Ar .

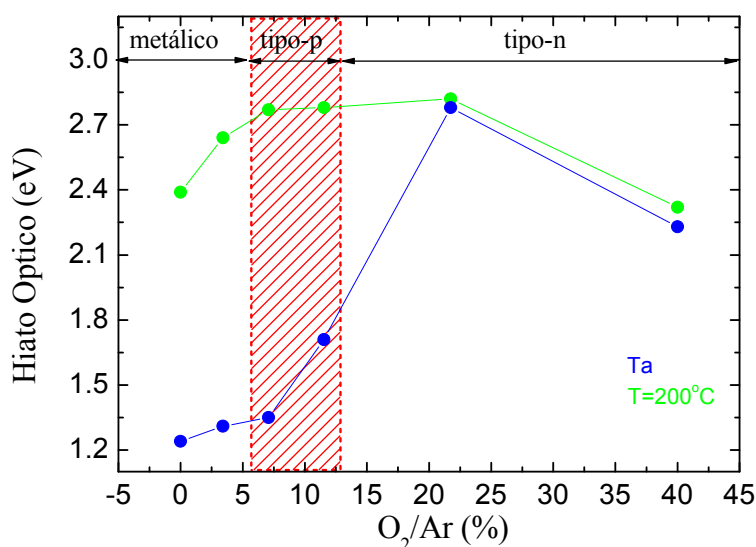


Figura 5.7. Variação do hiato óptico em função do rácio O_2/Ar

O valor tabelado para o hiato óptico do SnO é de $\sim 2,77\text{eV}$. Os filmes 3 e 4 recozidos são os que apresentam valores mais próximos, $2,77\text{ eV}$ e $2,78\text{eV}$ respectivamente.

Os filmes de 30 nm também apresentam valores de hiato óptico de $\sim 2,77\text{eV}$.

5.1.3. Caracterização Estrutural

Apesar de se poderem utilizar outras técnicas, o conhecimento da estrutura de um cristal é obtido principalmente por técnicas de difracção de raios-X (XRD). Os difractogramas de Raios-X foram obtidos com 2θ entre 20° e 90° .

Para os filmes não recozidos, apenas se observam picos de Sn , sendo os filmes 1, 2 e 4 policristalinos e os filmes 3, 5 e 6 amorfos. Os picos mais significativos nos filmes policristalinos são os (200), (101), (220) e (211) correspondentes ao Sn tetragonal. Observa-se também a existência de outras estruturas do Sn nos filmes 1 e 2, tais como o Sn FCC e o Sn BCC.

Com o aumento de oxigénio verifica-se uma diminuição da intensidade dos picos, bem como uma diminuição do tamanho de grão (ver Tabela 5.5) face ao carácter amorfo das amostras.

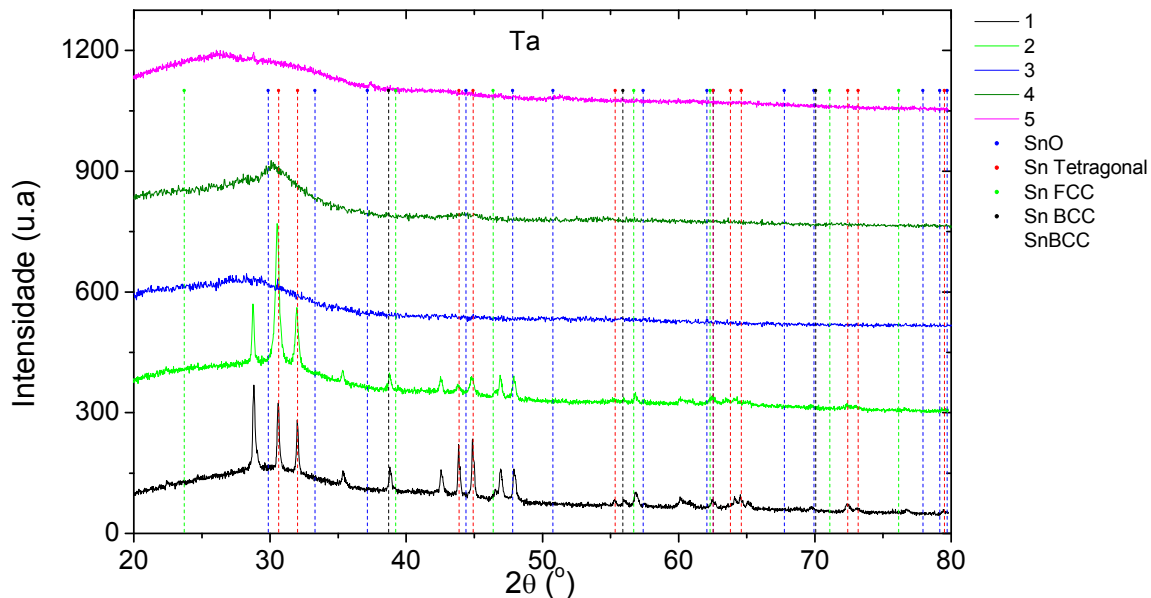


Figura 5.8. Difractograma de raios-X dos filmes produzidos.

Quando se recoze os filmes em ar (Figura 5.10), observa-se o aparecimento de picos de α -SnO, excepto para o filme 5 que continua com uma estrutura amorfa.

Os picos (101), (110), (200), (112) e (211) são os mais significativos da fase SnO, e para a fase Sn tem-se agora apenas o Sn tetragonal observando-se novamente os picos (200), (101), (220) e (211).

De uma forma geral, a intensidade dos picos de SnO aumenta com o aumento de oxigénio, enquanto que a presença de picos de Sn diminui, indicativo que a razão de oxidação aumenta com o aumento de oxigénio.

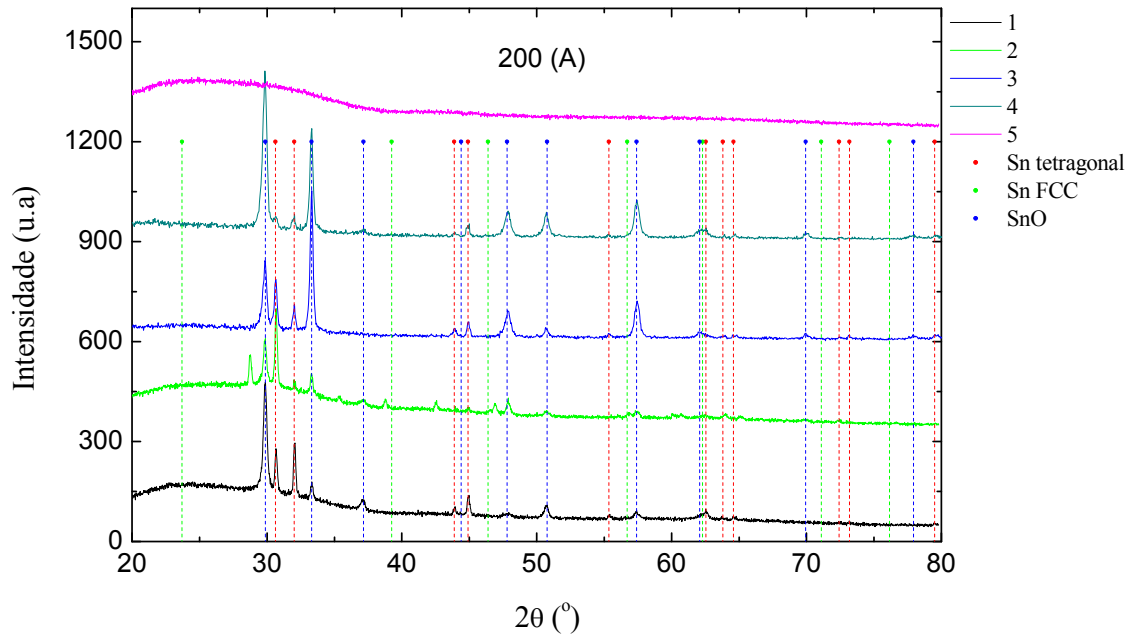


Figura 5.9. Difratograma de raios-X dos filmes recozidos a 200°C ao Ar.

Os filmes recozidos em vácuo (Figura 5.11) apresentam uma maior intensidade dos picos em geral, observando-se o aparecimento do SnO_2 , planos (111) e (210) no filme 5.

Tanto para os filmes recozidos em ar como em vácuo, observa-se uma mistura das fases Sn e SnO nos filmes 1, 2, 3 e 4. O filme 5 passa de amorfo para cristalino com o recozimento em vácuo, apresentando picos correspondentes ao SnO_2 na forma tetragonal.

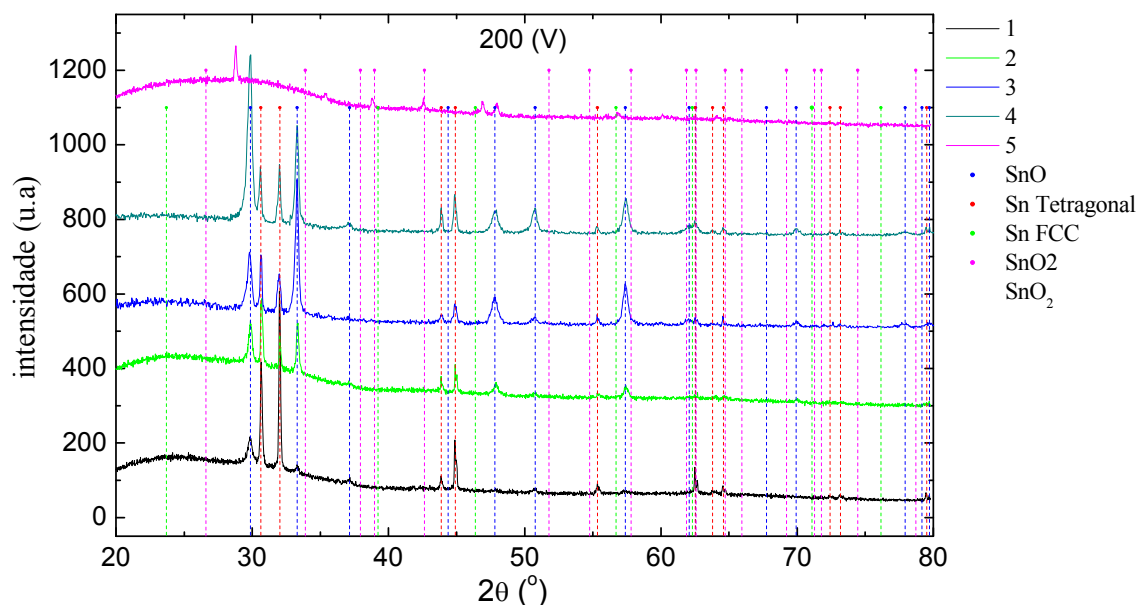


Figura 5.10. Difractograma de raios-X dos filmes recozidos a 200°C em vácuo.

Tamanho de grão das cristalites

Tal como definido no capítulo 4.1.4.1, o tamanho de grão das cristalites é calculado a partir da equação (4.14). Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Tamanho de grão das cristalites.

Amostra	D (nm)				
	Sn (Ta)	Sn (200°C ao ar)	Sn (200°C em vácuo)	SnO (200°C ao ar)	SnO (200°C em vácuo)
1	40.72	45.22	60.21	27.82	23.38
2	28.56	42.53	49.52	31.81	30.95
3	2.37	35.68	35.45	23.24	19.06
4		34.90	45.24	20.29	21.65
5					28.38

Como se pode observar pela tabela, o tamanho de grão médio para a fase Sn decresce, para os filmes não recozidos e para os filmes recozidos ao ar, com o aumento de oxigénio enquanto que no recozimento em vácuo, esta tendência só não se observa no filme 4. As amostras recozidas em vácuo apresentam um tamanho de grão superior em relação às amostras recozidas ao ar.

O tamanho de grão para a fase SnO já apresenta um comportamento ligeiramente diferente. No filme 2, o tamanho de grão é bastante elevado, apesar da quantidade de fases de SnO ser reduzida. Nos restantes filmes o tamanho de grão do SnO comporta-se de igual forma ao Sn, mas neste caso, os filmes oxidados em vácuo, exceptuando o filme para um rácio de 11,54%, apresentam tamanhos de grão inferiores. Para a amostra com um rácio superior e que já apresenta fase de SnO₂, o tamanho de grão de SnO é bastante superior

5.1.4. Caracterização Morfológica

5.1.4.1. *Microscopia Electrónica de Varrimento*

Filmes depositados em vidro

As figuras seguintes mostram as análises SEM (Scanning Electron Microscopy) efectuadas. Apesar da dificuldade na observação dos grãos de algumas amostras cristalinas, as imagens obtidas correspondem ao que se observa através da técnica de raios-X.

Exceptuando o filme 1 (Figura 5.11) em que se observam diversos grãos dispostos de uma forma organizada e colunar, acentuada com o recozimento, nos restantes filmes o mesmo não se observa. No filme 2 antes e após o recozimento observa-se na imagem de fundo uma estrutura cristalina, mas que parece estar sobreposta por uma camada de filme. Esta mesma estrutura e sobreposição de uma camada são observadas também nos filmes 3 e 4 recozidos, sendo que os mesmos antes do recozimento apresentam uma estrutura amorfa.

O filme 6 apresenta uma estrutura amorfa para as duas condições.

De facto, a única diferença entre a condição usada para a deposição do filme 1 e as condições usadas nos restantes filmes é a introdução de oxigénio na câmara de deposição.

Talvez o oxigénio seja o principal responsável pela camada observada nas imagens SEM destas amostras, sendo que só através desta técnica não seja possível afirmá-lo.

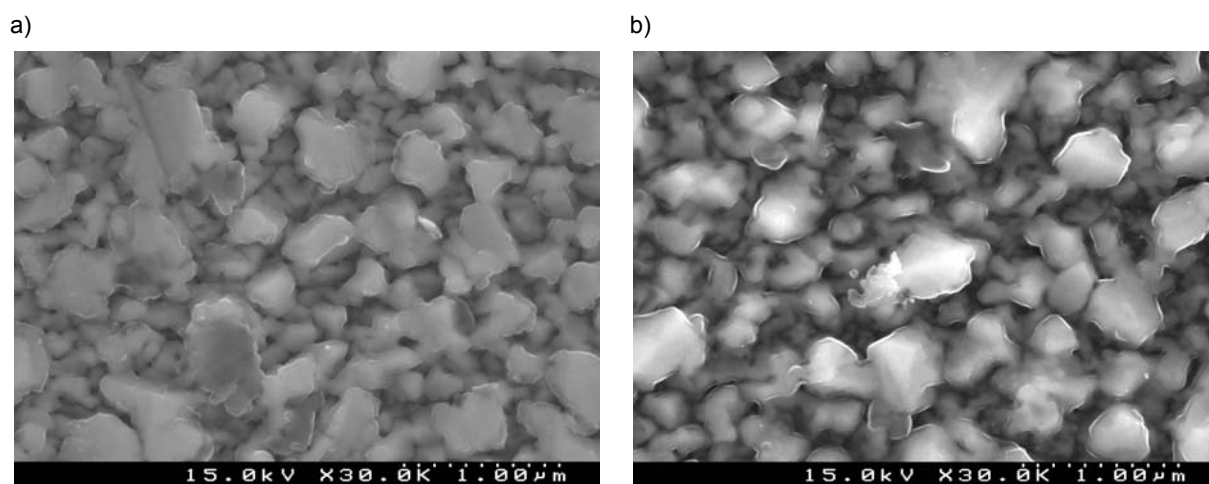


Figura 5.11. Imagem SEM do filme 1 a) à temperatura ambiente, b) 200°C.

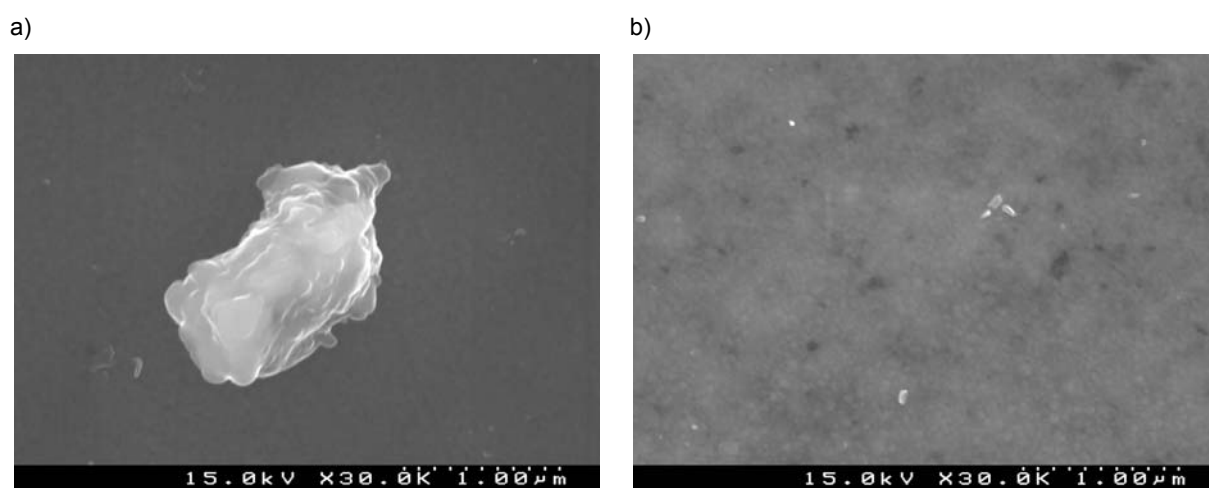


Figura 5.12. Imagem SEM do filme 2 a) à temperatura ambiente, b) 200°C.

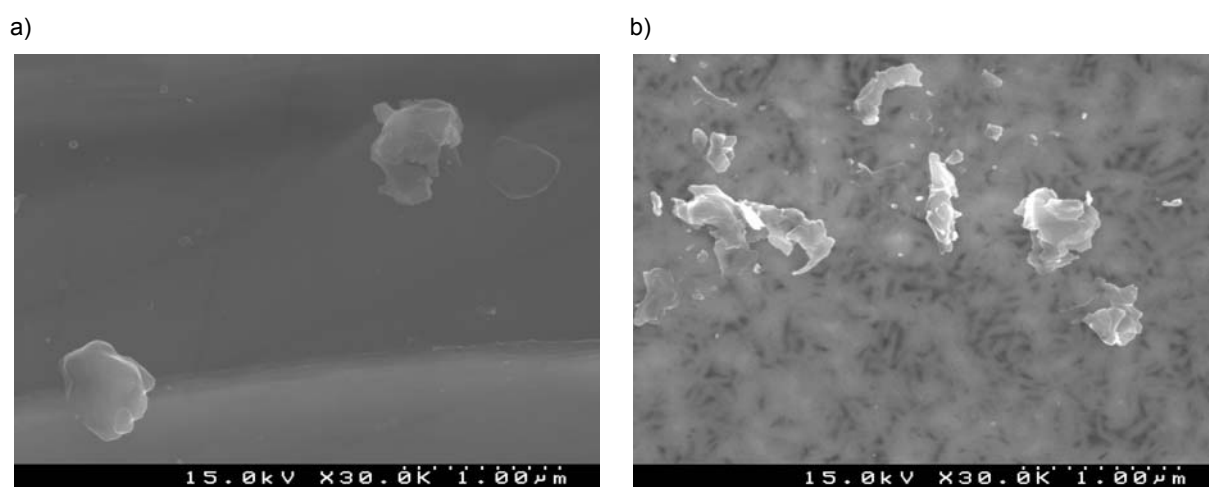


Figura 5.13. Imagem SEM do filme 3 a) à temperatura ambiente, b) 200°C.

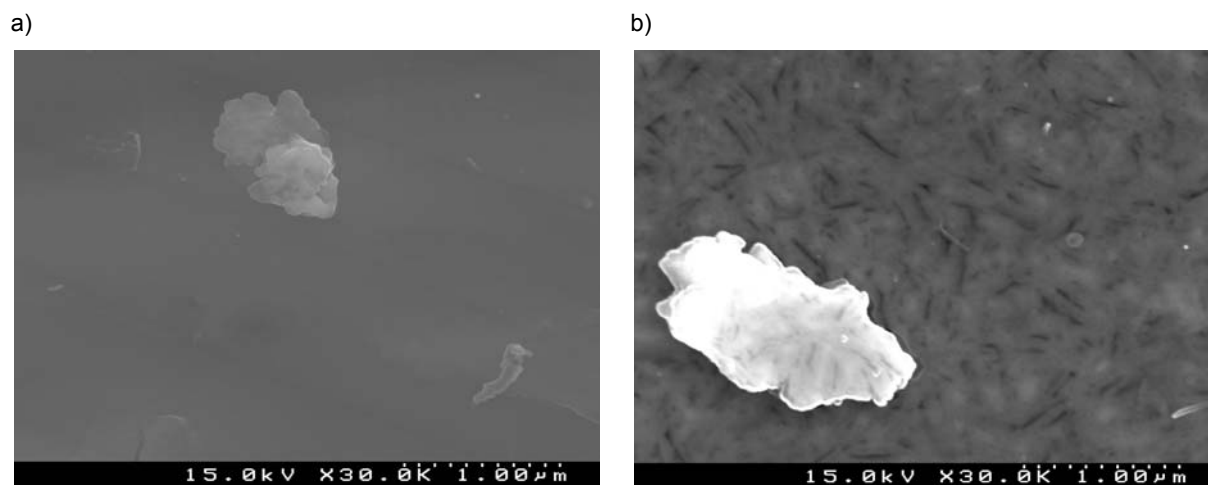


Figura 5.14. Imagem SEM do filme 4 a) à temperatura ambiente, b) 200°C.

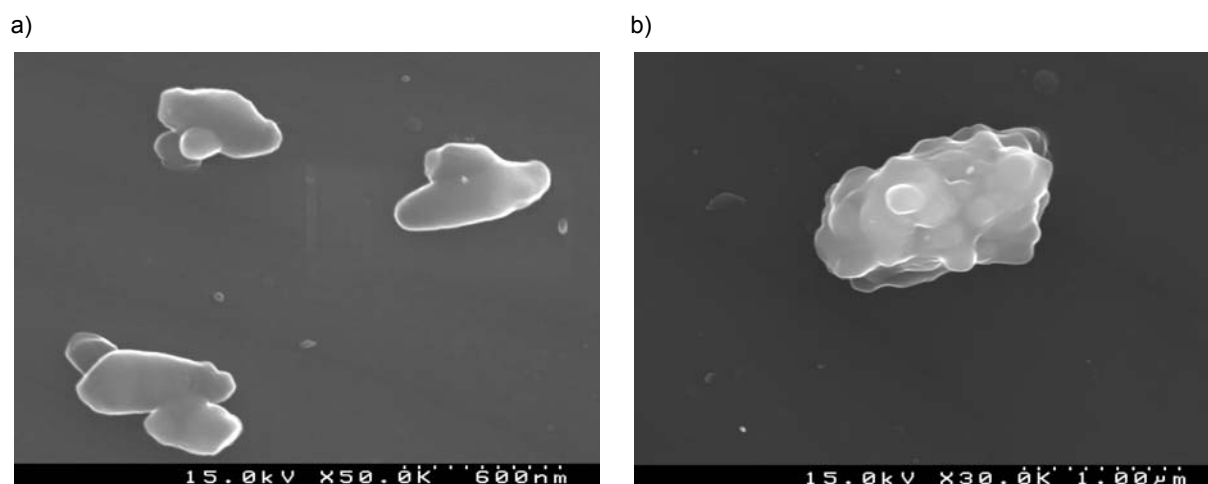


Figura 5.15. Imagem SEM do filme 6 a) à temperatura ambiente, b) 200°C.

A análise obtida pela técnica SEM não foi muito conclusiva. As amostras antes de serem observadas têm de ser preparadas, tal poderá influenciar aquelas que apresentam menos rugosidade.

Filmes depositados em papel

Em seguida, apresentam-se as imagens obtidas para os filmes depositados sobre o papel. Ao se recozerem os filmes nota-se o aparecimento de uns aglomerados brancos à superfície. Estes aglomerados são bem observados no filme 3 recozido a 200°C, estando dispersos de forma quase regular, mas sem um tamanho relativamente uniforme.

Quanto maior a temperatura de recozimento, maior é a quantidade de aglomerados dispersos à superfície do papel, permitindo concluir que fazer parte do filme e não são poeiras.

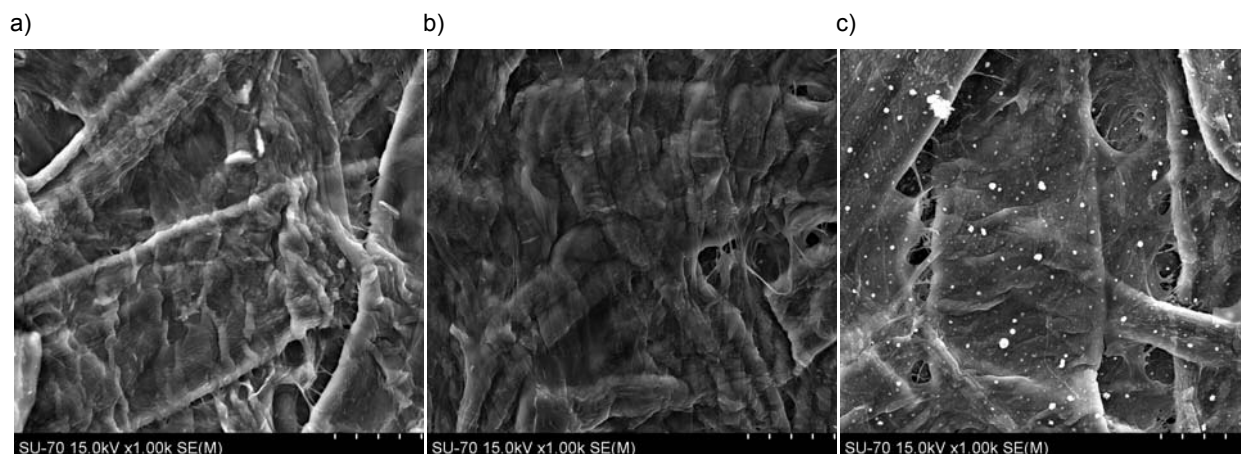


Figura 5.16. Imagem SEM do filme 3 depositado em papel vegetal a) à temperatura ambiente, b) 150°C e a c) 200°C.

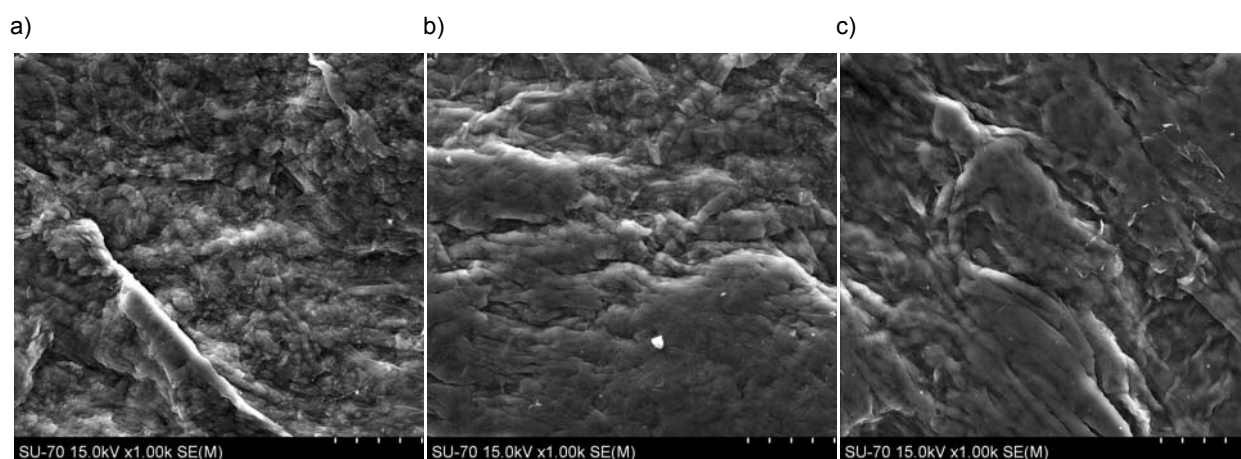


Figura 5.17. Imagem SEM do filme 3 depositado em papel arquitecto a) à temperatura ambiente, b) 150°C e a c) 200°C.

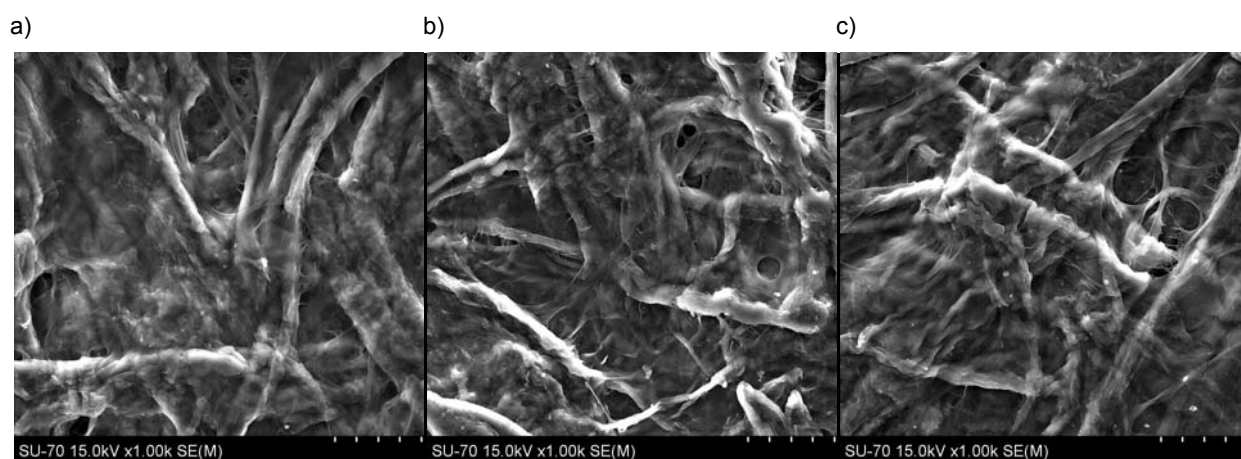


Figura 5.18. Imagem SEM do filme 4 depositado em papel vegetal a) à temperatura ambiente, b) 150°C e a c) 200°C.

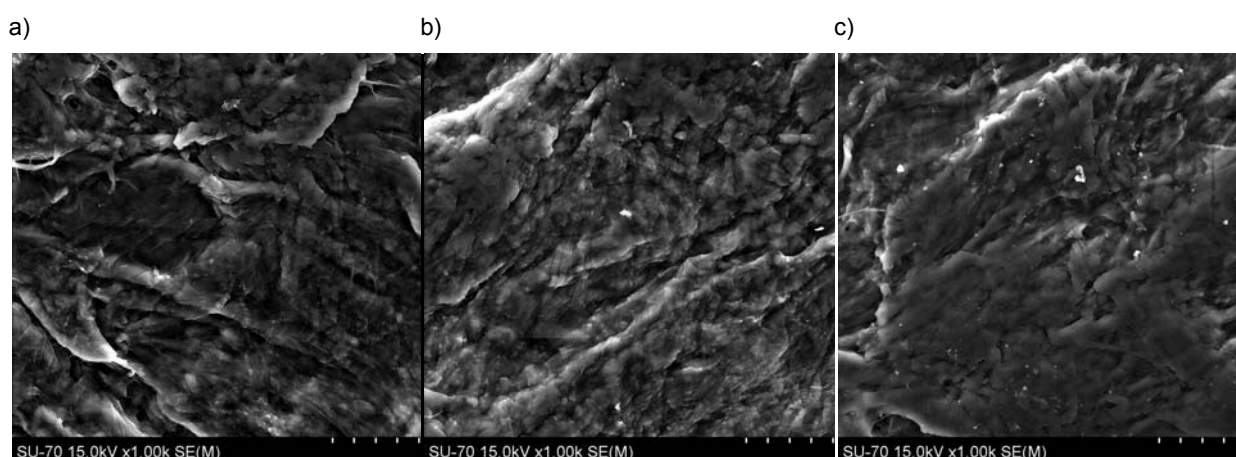


Figura 5.19. Imagem SEM do filme 4 depositado em papel arquitecto a) à temperatura ambiente, b) 150°C e a c) 200°C.

5.1.4.2. Espectroscopia de fotoelectrões de raios X

A realização da técnica de XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) mostrou-se bastante importante neste trabalho, pois foi possível ter uma conclusão mais exacta acerca do efeito do recozimento nos filmes.

Através da Tabela 5.6 conclui-se que o recozimento altera a estequiometria do filme.

Observa-se um aumento do O óxido com o recozimento de 16,5% e 12,4% para os filmes 3 e 4 respectivamente enquanto que o O hidróxido diminui 12% e 11,3%.

O aumento do oxigénio óxido pode estar relacionado com a adsorção do oxigénio do ambiente e do oxigénio hidróxido. O Sn diminui ligeiramente com o recozimento, sendo esta diminuição mais acentuada para o filme 3.

Tabela 5.6. Percentagens atómicas para o Sn e O e rácio atómico O/Sn para os filmes sem recozimento (3 e 4) e recozidos a 200°C ao ar (3A e 4A)

	Sn	O (óxido)	O (hidróxido)	O (óxido)/Sn
3	25,7	45,9	28,4	1,8
3A	21,2	62,4	16,4	2,9
4	21,8	43,1	35,1	2,0
4A	20,7	55,5	23,8	2,7

A diferença nos rácios O/Sn dos filmes 3 e 4 recozidos explica as resistividades obtidas no sub-capítulo 5.1.1

O mecanismo de condução no SnO policristalino deve-se ao excesso de oxigénio. Normalmente, o Sn encontra-se na forma Sn^{2+} nestes filmes. No entanto, se houver um excesso de oxigénio, para que a neutralidade eléctrica se mantenha, alguns catiões serão transformados em Sn^{3+} . Este processo pode ser considerado com o Sn^{2+} a capturar um buraco formando ligações fracas de buracos. Estes buracos localizam-se perto do topo da banda de valência, dentro do hiato energético, e servem como estados aceitadores. Como resultado, é formado um material tipo-p.

De acordo com a composição química determinada, o filme 3A tem uma maior excesso de oxigénio do que o filme 4A (recozido), o que significa que a densidade de portadores de carga maioritários, buracos, é menor no filme 4A. Assim, o filme 4A apresenta uma resistividade maior do que o filme 3A.

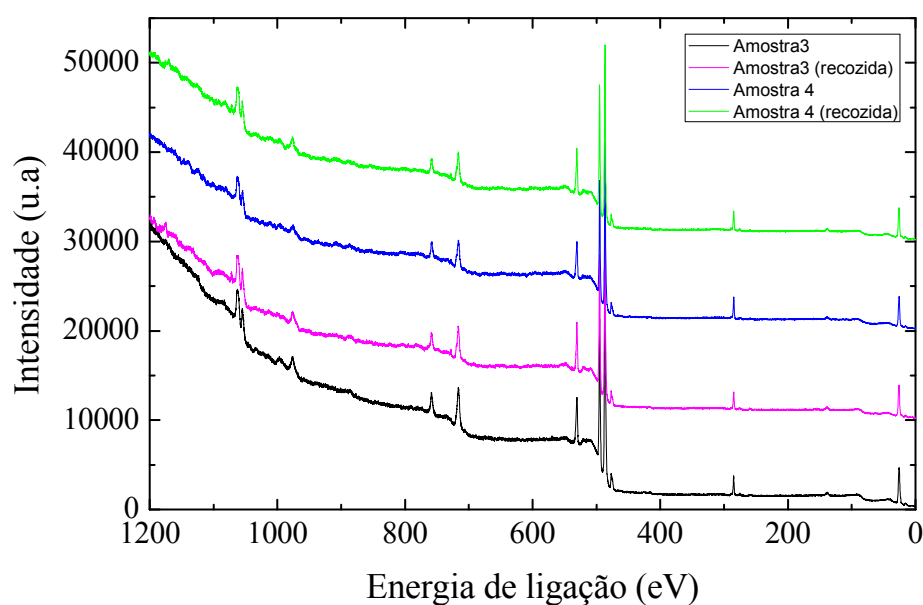


Figura 5.20. Espectro de XPS para os filmes 3 e 4, antes e depois do recozimento ao ar.

As figuras 5.22 e 5.23 representam apenas os picos de Sn $3d_{5/2}$ e Sn $3d_{3/2}$ e de O 1s respectivamente.

Observa-se uma deslocação para a esquerda, para maiores valores de energia de ligação, dos picos de Sn3d e de O 1s quer com o aumento do rácio O_2/Ar nos filmes quer com o recozimento efectuado, o que corresponde a um aumento da função de trabalho.

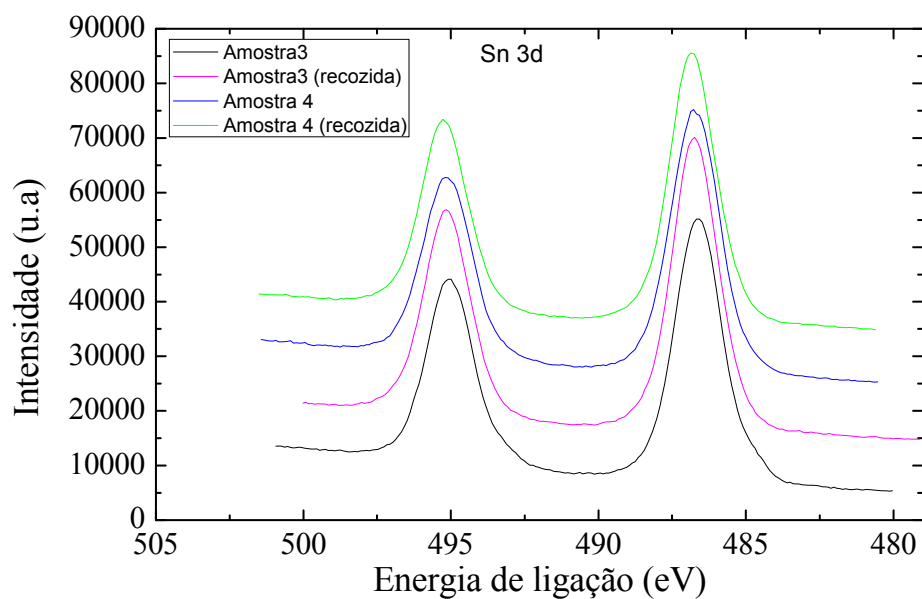


Figura 5.21. Espectro de XPS com os picos Sn 3d_{5/2} e Sn 3d_{3/2} para os diferentes filmes.

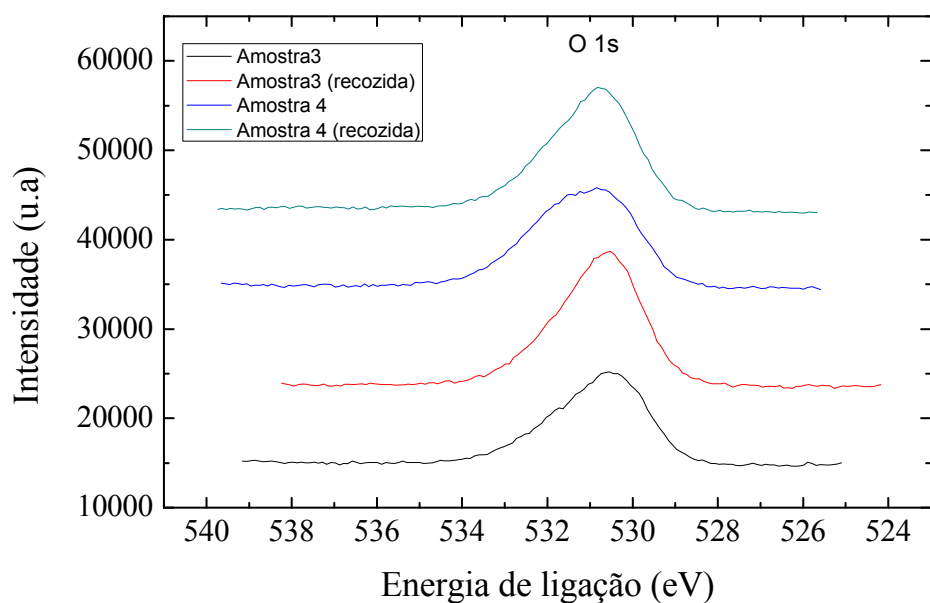


Figura 5.22. Espectro de XPS com os picos O 1s para os diferentes filmes.

5.2. Caracterização eléctrica dos TFTs

5.2.1. TFTs transparentes

Tendo em conta os resultados obtidos nas caracterizações eléctricas, estrutural e química, produziram-se TFTs com as condições dos filmes 3 e 4 recozidos a 200°C.

As propriedades eléctricas obtidas mostraram-se bastante interessantes, tendo em conta os TFTs transparentes baseados em SnO existentes actualmente e o seu processo de fabrico.

Condição 3 recozida a 200°C (TFT3A)

Pelas curvas de saída do dispositivo (Figura 5.24b) observa-se que o dispositivo segue o comportamento ideal de um transístor de efeito de campo, isto é, para baixos V_{DS} tem-se I_{DS} a aumentar linearmente com V_{DS} , passando para um regime quadrático de transição e chegando depois ao regime de transição.

Também se pode concluir que é um transístor tipo-p, pois ao aplicar-se V_{GS} negativa houve uma diminuição da corrente I_{DS} , ou seja, acumularam-se buracos no canal (Figura 5.24a).

Para $V_{GS}=0V$, os valores de corrente já são significativos, $I_{DS}\sim 10^{-7}$, o que mostra a necessidade de aplicar um V_{GS} positivo para fechar o canal, indicando que em princípio tratar-se-á de um transístor de depleção, característica confirmada pelo valor da tensão limiar. Também nas curvas de entrada se observa que mesmo para tensões de V_{GS} elevadas, o canal do transístor não fecha completamente.

A corrente de fuga, I_{GS} , apresenta valores bastante inferiores a I_{DS} . A razão I_{on}/I_{off} é $\sim 10^3$.

Observa-se também nas curvas de saída que a corrente aumenta 43 μA quando se aplica uma tensão de porta, $V_{GS}=-30V$, para uma tensão de dreno $V_{DS}=-30V$.

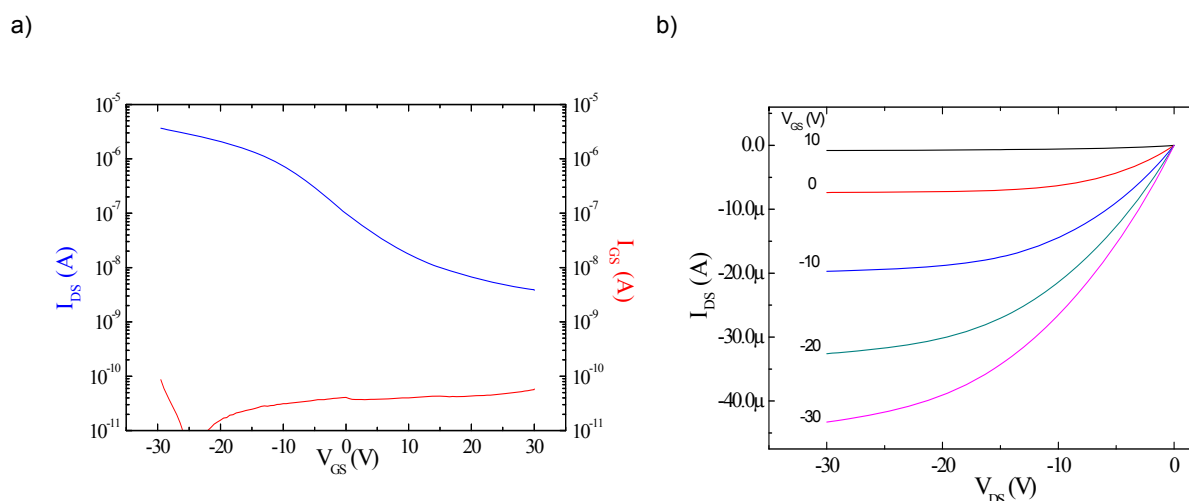


Figura 5.23. Curvas características de a) entrada e b) saída obtidas para um canal de $W/L=1.2$ e $V_{DS}=-1V$

A mobilidade de efeito de campo depende fortemente da tensão aplicada à porta (ver Figura 5.24), aumentando com a diminuição da tensão de porta devido ao facto que as armadilhas à superfície e/ou ao longo do semiconductor estão continuamente preenchidas com a diminuição de V_{GS} . A mobilidade deveria saturar para um determinado V_{GS} , mas o que é observado é que a mobilidade diminui com o aumento contínuo de V_{GS} o que pode ser causado pela resistência em série e pela degradação da mobilidade do canal. O valor de pico para a mobilidade de efeito de campo é $1,24\text{cm}^2/\text{Vs}$, valor superior aos TFTs transparentes tipo-p relatados na literatura.

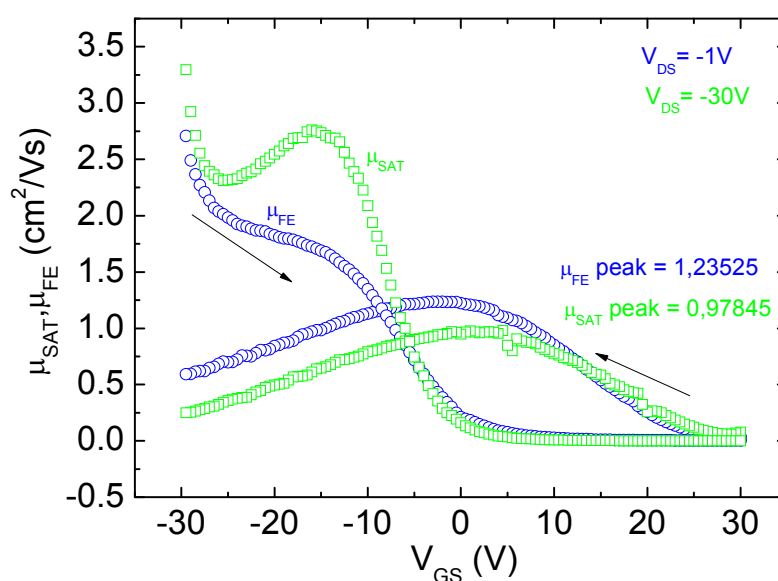


Figura 5.24. Mobilidades de efeito de campo e de saturação em função de V_{GS}

A tensão limiar, V_{th} , é de cerca de 4,67 V (Figura 5.25), permitindo concluir que o dispositivo funciona em modo de depleção.

Também é possível calcular a densidade de cargas armadilhadas na interface semicondutor/dieléctrico sabendo o valor de V_{th} , através da fórmula:

$$D_{it} = \frac{\epsilon_{ATO} \times V_{Th}}{q \times t_{ATO}} \quad (5.1)$$

em que $\epsilon_{ATO}=18 \times 8,854 \times 10^{-14}$ F/cm é a constante dieléctrica, $t_{ATO}=2200\text{\AA}$ é a espessura do dieléctrico e $e=1,6 \times 10^{-19}$ C a carga do electrão.

O valor obtido foi de $D_{it}=1,88 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, um valor elevado, uma indicação que a interface semicondutor/dieléctrico necessita de ser melhorada.

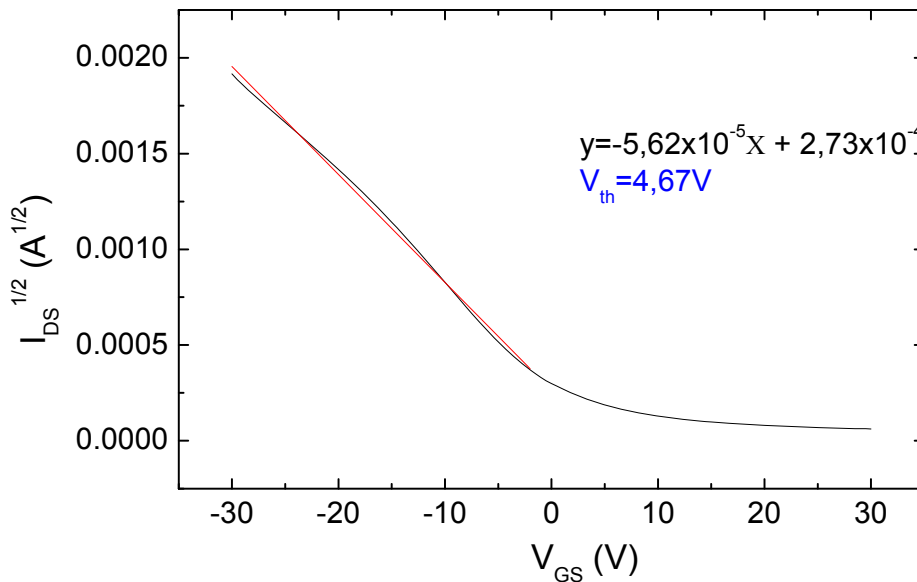


Figura 5.25. Curva de $\sqrt{I_{DS}}$ em função de V_{GS} utilizada no cálculo de V_{th} .

Outro parâmetro importante do dispositivo, é o parâmetro S (subthreshold slope), definido por $s = \left(\frac{\partial V_{GS}}{\partial (\log I_{DS})} \right)$. O valor de S depende fortemente da densidade de armadilhas no canal, N_t e na interface semicondutor/dieléctrico, D_{it} .

S é quantificado por:

$$S = \frac{kT}{q} \frac{1}{\log(e)} \left(1 + \frac{q N_t t_c + q D_{it}}{C_i} \right) \quad (5.2)$$

em que $C_i=64 \text{ nF/cm}^2$ (capacidade do óxido por unidade de área), $k=8,6 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ (constante de Boltzmann), $q=1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ (carga do electrão), $T=300\text{K}$ (temperatura) e t_c corresponde à espessura do canal.

Para este dispositivo o valor de S é de $5,2 \text{ V/dec}$, um valor bastante elevado. A razão para a qual isso acontece está relacionada com o facto de o canal do transístor não conseguir fechar e daí não se conseguir obter o verdadeiro S , pois não existe uma boa transição entre os estados “on” e “off”.

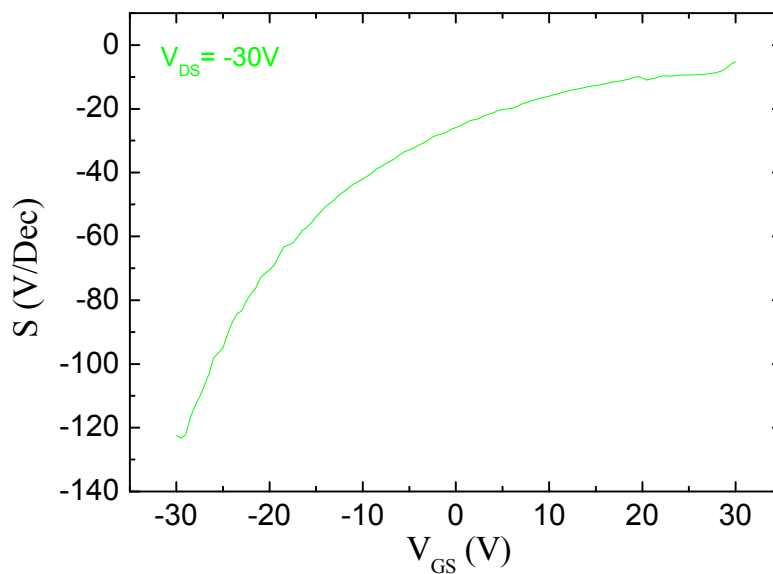
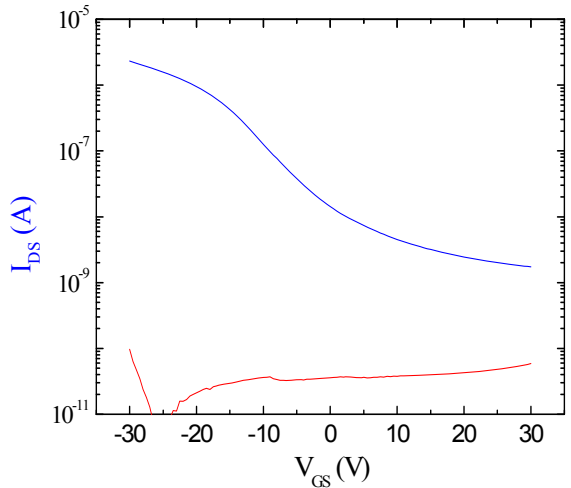


Figura 5.26. Factor S em função de V_{GS}

Condição 4 recozida a 200°C (TFT 4A)

Mais uma vez, pela observação das curvas de entrada,

a)



b)

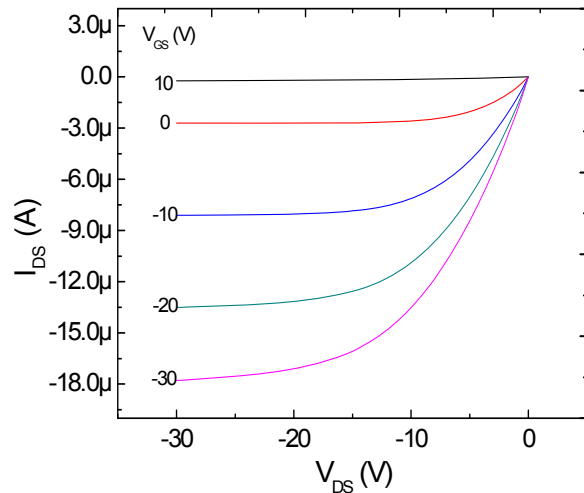


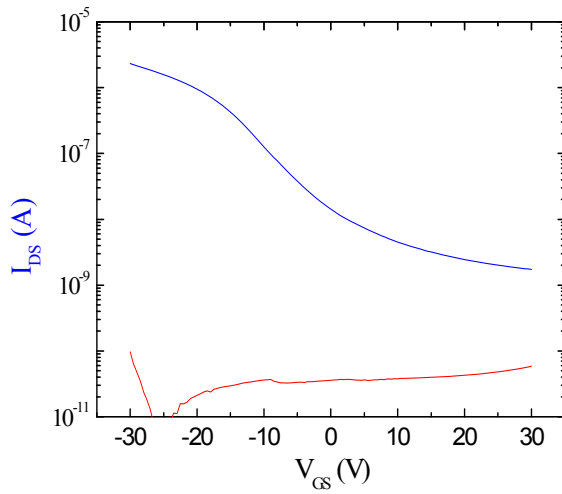
Figura 5.27a, se conclui que o transístor é tipo-p.

Ao contrário do que sucede no outro transístor, para $V_{GS} = 0V$, os valores de corrente são bastante baixos, $I_{DS} \sim 10^{-9}$, ou seja, não é necessário aplicar um V_{GS} positivo para fechar o canal. Assim, trata-se de um dispositivo que funciona em modo de enriquecimento. Este é um facto interessante e que faz sentido tendo em conta os resultados obtidos na técnica XPS. De facto, os transístores de depleção são caracterizados por uma maior concentração de portadores majoritários e pela técnica de XPS concluiu-se exactamente que o semiconductor da condição 3A tem uma maior concentração de portadores do que o semiconductor 4A.

A corrente de fuga, I_{GS} , apresenta valores mais uma vez valores bastante inferiores a I_{DS} .

Também neste dispositivo se observa que mesmo para tensões de V_{GS} elevadas, o canal do transístor não fecha completamente.

a)



b)

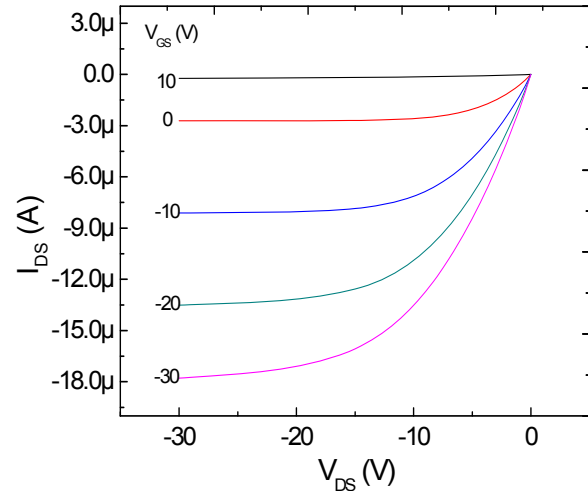


Figura 5.27. Curvas características obtidas para um canal de $W/L=1$ com $V_{DS}=-1V$ a) entrada e b) saída

Comparando as curvas de saída dos dois transístores, é visível que o transístor 3A entra na zona de saturação mais depressa que este último, que para uma tensão de porta $V_{GS}=-30V$ e uma tensão de dreno $V_{DS}=-30V$ a corrente aumenta apenas $18 \mu A$.

A razão pela qual isso acontece é facilmente entendida. Sabe-se que na camada activa existem armadilhas que capturam os portadores. Inicialmente, quando se aplica uma tensão na porta essas armadilhas vão ser preenchidas pelos portadores maioritários e só depois se forma o canal. Como no transístor de depleção o transístor já se encontra em funcionamento sem tensão aplicada, essas armadilhas já estão preenchidas ou parcialmente preenchidas, sendo que quando se aplica tensão na porta, há logo formação do canal. Assim, nos transístores de depleção, para os mesmos valores de tensão de porta observa-se uma maior corrente de dreno.

As mobilidades de efeito de campo e de saturação (Figura 5.28) apresentam valores relativamente inferiores em relação ao transístor 3A, $\mu_{FE} = 1,14 \text{ cm}^2/Vs$ e $\mu_{SAT} = 0,95 \text{ cm}^2/Vs$, o que é explicado também com o argumento anterior.

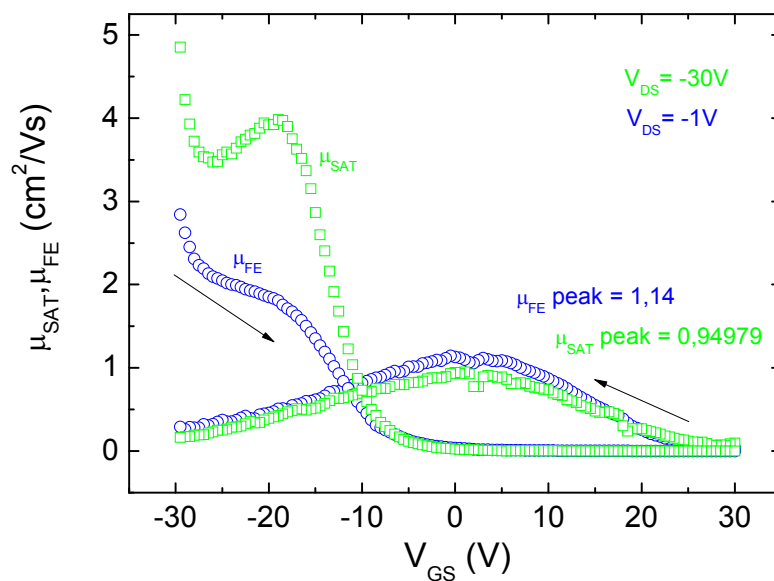


Figura 5.28. Mobilidades de efeito de campo e de saturação em função de V_{GS}

A tensão limiar, V_{Th} é negativa, ao contrário do transístor 3A, o que indica que o dispositivo funciona em modo de enriquecimento. A densidade de cargas armadilhadas calculada segundo a equação (5.1) é da mesma ordem de grandeza do transístor 3A, $D_{it}=1,51 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

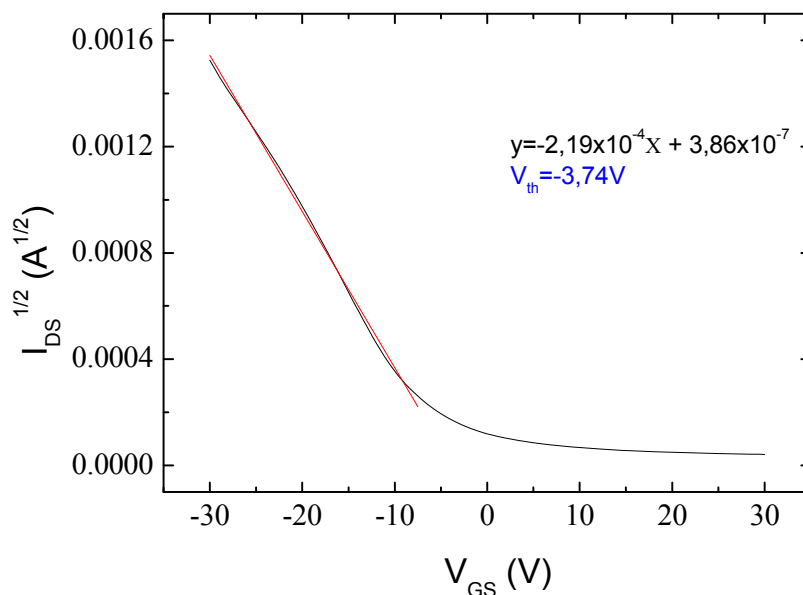


Figura 5.29. Curva de $\sqrt{I_{DS}}$ em função de V_{GS} utilizada no cálculo de V_{th} .

Apesar deste dispositivo apresentar um factor S ligeiramente inferior, $S=4,7$ V/dec, o seu elevado valor, é mais uma vez justificado pelo facto do canal do transístor não fechar completamente.

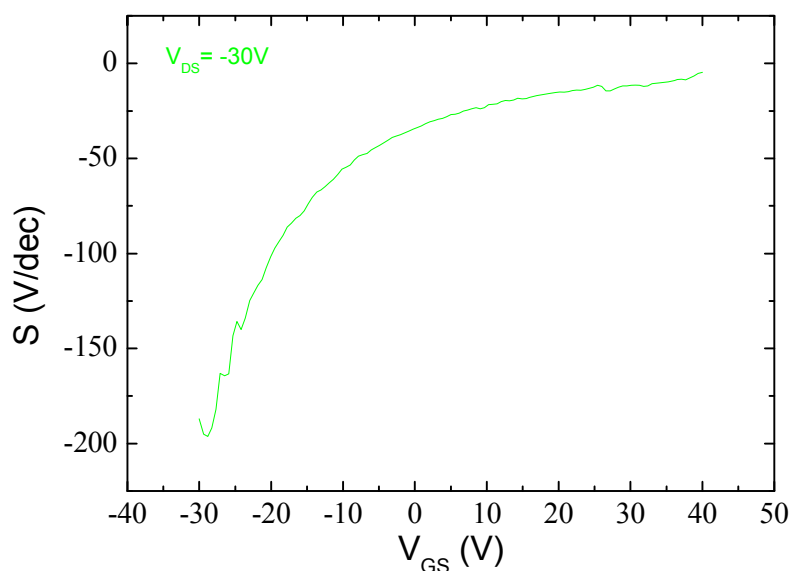


Figura 5.30. Factor S em função de V_{GS}

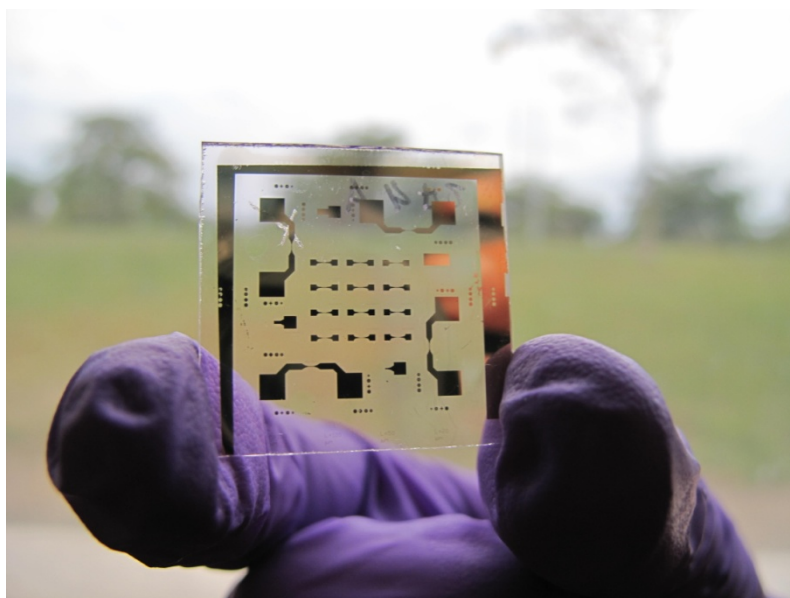


Figura 5.31. Imagem do TFT sobre vidro.

TFTs em papel

Foram utilizados três papéis diferentes para a produção dos TFTs, papel vegetal, arquitecto e um papel de uma empresa no Brasil, tendo sido recozidos a 160°C durante uma hora ao ar, após a sua produção. Os dispositivos que apresentaram resultados mais promissores foram os produzidos com a condição 3 em papel vegetal.

Também estes dispositivos seguem o comportamento de efeito de campo, apresentando propriedades de um TFT tipo-p (Figura 5.32).

A razão I_{on}/I_{off} é $\sim 10^2$, mais baixo do que os TFTs em substrato de vidro e o comportamento observado para tensões V_{GS} mais elevadas são indicativos de problemas na resistência dos contactos.

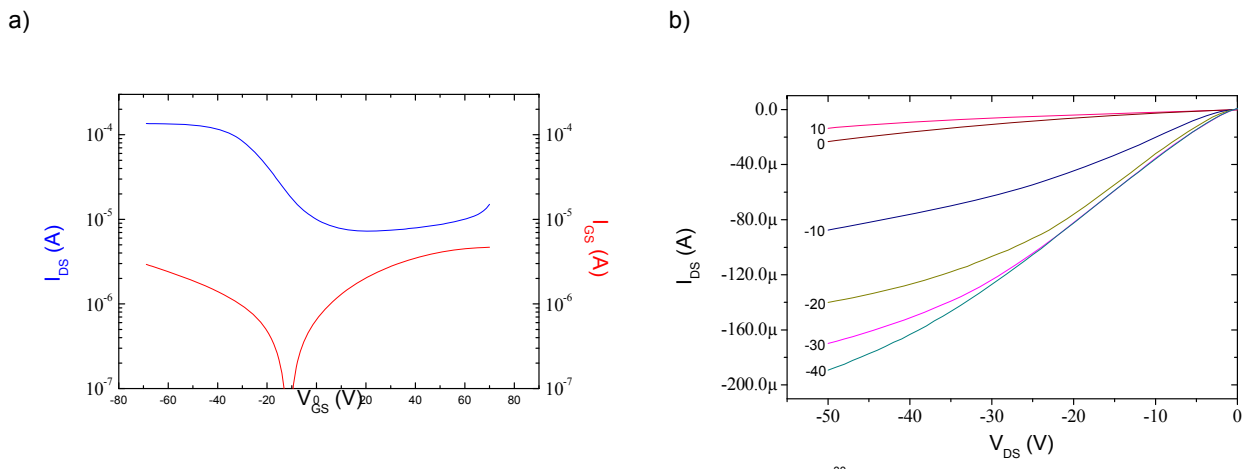


Figura 5.32. Curvas características obtidas para um canal de $W/L=10$ com $V_{DS}=-2V$ a) entrada e b) saída

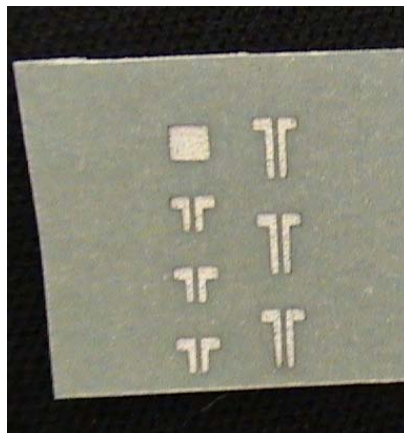


Figura 5.33. Imagem do TFT produzido em papel vegetal.

6. Conclusões e perspectivas futuras

Um dos objectivos deste trabalho, era o estudo e desenvolvimento de filmes finos de óxidos semicondutores tipo-p produzidos a baixas temperaturas.

Foram produzidos filmes finos a partir de um alvo de Sn metálico pela técnica de pulverização catódica reactiva assistida por magnetrão, depositados à temperatura ambiente, tendo-se variado a percentagem de oxigénio durante as deposições. Os filmes produzidos foram caracterizados através de técnicas eléctricas, ópticas, estruturais e morfológicas.

Para que os filmes exibissem um comportamento tipo-p foi necessário recozê-los a 200°C. O recozimento originou o aparecimento da fase SnO.

As medidas de efeito de Hall demonstraram tensões de Hall positivas, o que significa que os portadores de carga maioritários são buracos, para rácios de O₂/Ar entre os 7% e os 12%. Foram obtidos valores de mobilidade entre 0,7 e 5 cm²/Vs, e uma concentração de portadores entre 10¹⁶ e 10¹⁷ cm⁻³ para os filmes tipo-p.

Estes filmes exibem uma boa transparência na zona do visível do espectro electromagnético, apresentando um valor médio de transmitância no visível está entre os 85% e os 88%, atingindo um máximo de ~95%. O hiato óptico é de ~2,77eV, valor que se encontra de acordo com o reportado por vários autores. Face aos promissores resultados obtidos com os filmes tipo-p, fez-se a aplicação em Transístores de Filme Fino, o segundo objectivo deste trabalho.

A análise eléctrica dos TFTs obtidos revela propriedades bastante promissoras, tendo em conta que são os primeiros TFTs transparentes tipo-p produzidos à temperatura ambiente a nível mundial tendo este trabalho sido submetido a duas revistas da especialidade das quais se aguarda resultado.

Obteve-se dois TFTs a funcionar nos dois diferentes modos, depleção e enriquecimento, com tensões limiares de 4,67 V e -3,74 V respectivamente.

O TFT de depleção apresenta mobilidades de efeito de campo e de saturação de $\mu_{FE} = 1,24$ cm²/Vs e $\mu_{SAT} = 0,97$ cm²/Vs respectivamente. A razão I_{on}/I_{off} é $\sim 10^3$.

O TFT de enriquecimento apresenta mobilidades um pouco mais baixas, $\mu_{FE} = 1,14$ cm²/Vs e $\mu_{SAT} = 0,95$ cm²/Vs, mantendo a mesma razão I_{on}/I_{off} .

Apesar dos bons resultados obtidos, estes TFTs ficam aquém dos TFTs transparentes tipo-n já existentes. Um dos objectivos é continuar a investigação deste material para melhorar as suas propriedades eléctricas.

Tendo em conta que SnO tipo-p foi produzido a baixas temperaturas, resolveu-se aplicar este material em transístores de papel. Também aqui se obteve excelentes resultados promissores, pois nunca tinha sido produzido um TFT de papel tipo-p a nível mundial. Estes transístores seguem um comportamento de efeito de campo com propriedades de um TFT tipo-p. Observa-se um problema claro nos contactos, o que pode ser causador do desempenho inferior em relação aos TFTs sobre substrato de vidro.

Sendo esta uma forte área de investigação extremamente actual e como qualquer trabalho de investigação, há ainda muito para explorar, desenvolver e aperfeiçoar.

Primeiro que tudo é necessário melhorar as características eléctricas dos filmes de SnO tipo-p. A variação das condições de deposição é um factor de estudo essencial bem como a temperatura e duração dos recozimentos. Para além da percentagem de oxigénio há ainda para estudar a influência da potência de rf e a pressão de deposição, para além de se estudarem elementos dopantes a incorporar na estrutura do SnO.

A dopagem destes filmes é uma forte hipótese também a considerar.

Em relação aos TFTs transparentes é também necessário melhorar as suas propriedades. Para isso terá de ser feito um estudo mais exaustivo de todas as camadas activas do dispositivo com vista a eliminar alguns problemas.

Para diminuir a tensão limiar V_{th} é necessário melhorar a interface SnO/dieléctrico. Para isso será feito um estudo da interface SnO/ATO e procurar-se-á outros materiais dieléctricos com boas propriedades para este fim.

Os contactos utilizados na produção destes dispositivos são opacos. Um dos próximos passos é utilizar materiais transparentes e estudar o seu comportamento.

Em relação aos TFTs em papel há também bastante trabalho a fazer no futuro.

Como foi observado, a resistência dos contactos é elevada. Torna-se então necessário fazer um estudo dos melhores contactos a utilizar na produção deste dispositivo.

Já estão a ser feitos estudos variando a espessura da camada activa e a temperatura de recozimento que parecem afectar fortemente o desempenho deste dispositivo.

7. Referências bibliográficas

- [1] J. F. Wager, "Transparent Electronics", *Applied Physics*, 2009.
- [2] M. Y. H. Hosono, and H. Kawazoe, "Novel oxide amorphous semiconductors: Transparent conducting amorphous oxides", *Non Cryst. Solids*, vol. 203, pp. 334-344, 1996.
- [3] K. Wang, "Transparent Oxide Semiconductors: Fabrication, Properties, and Applications", *Doctor of Philosophy in Electrical and Computer Engineering Thesis*, 2008.
- [4] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, "P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 ", *Nature*, vol. 389, pp. 939-942, Oct 1997.
- [5] A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono, and H. Kawazoe, "A new p-type conductive oxide with wide band gap, SrCu_2O_2 ", in *Symposium on Advances in Laser Ablation of Materials at the 1998 MRS Spring Meeting*, San Francisco, Ca, 1998, pp. 299-303.
- [6] V. Figueiredo, E. Elangovan, G. Goncalves, P. Barquinha, L. Pereira, N. Franco, E. Alves, R. Martins, and E. Fortunato, "Effect of post-annealing on the properties of copper oxide thin films obtained from the oxidation of evaporated metallic copper", *Applied Surface Science*, vol. 254, pp. 3949-3954, Apr 2008.
- [7] K. Shimakawa, S. Narushima, H. Hosono, and H. Kawazoe, "Electronic transport in degenerate amorphous oxide semiconductors", *Philosophical Magazine Letters*, vol. 79, pp. 755-761, Sep 1999.
- [8] M. K. J. J. Tate, A. D. Draeseke, T. Ulbrich, A. W. Sleight, K. A. Vanaja, R. Nagarajan, J. F. Wager, and R. L. Hoffman, "p-type oxides for use in transparent diodes", *Thin Solid Films*, vol. 411, 2002.
- [9] A. D. D. R. Nagarajan, A. W. Sleight, and J. Tate, "p-type conductivity in $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ films and powders", *appl. Phys*, vol. 89, 2001.
- [10] T. H. K. Ueda, H. Yanagi, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, and M. Hirano, "Epitaxial growth of transparent p-type conducting CuGaO_2 thin films on sapphire (001) substrates by pulsed laser deposition", *Appl. Phys*, vol. 89, 2001.
- [11] T. H. H. Yanagi, S. Ibuki, K. Ueda, and H. Hosono, "Bipolarity in electrical conduction of transparent oxide semiconductor CuInO_2 with delafossite structure", *appl. Phys. Lett*, vol. 78, pp. 1583-1585, 2001.
- [12] H. Mizoguchi, M. Hirano, S. Fujitsu, T. Takeuchi, K. Ueda, and H. Hosono, " ZnRh_2O_4 : A p-type semiconducting oxide with a valence band composed of a low spin state of Rh^{3+} in a 4d(6) configuration", *Applied Physics Letters*, vol. 80, pp. 1207-1209, Feb 2002.

- [13] H. H. Yoichi Ogo, Kenji Nomura, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono, "p-channel thin-film transistor using p-type oxide semiconductor, SnO", *Applied Physics Letters* vol. 93, 2008.
- [14] T. M. H. Sato, S. Takata, and T. Yamada, "Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, vol. 236, pp. 27-31, 1993.
- [15] S. R. P. Puspharajah, and A. K. Arof, "Transparent conducting lithium-doped nickel oxide thin films by spray pyrolysis technique", *Mater. Sci*, vol. 32, pp. 3001-3006, 1997.
- [16] H. O. Hiroaki Uchiyama, and Hiroaki Imai, "Selective Preparation of SnO₂ and SnO Crystals with Controlled Morphologies in an Aqueous Solution System", *Crystal Growth & Design*, vol. Vol.6, pp. 2186-2190, 2006.
- [17] Y. L. Liu, M. , "Growth of Aligned Square-Shaped SnO₂ Tube Arrays", *AdV. Funct. Mater.* , vol. 15, pp. 57-62., 2005.
- [18] C. X. C. Guo, M. H.; Hu, C. W., *Inorg. Chem. Commun.* , vol. 7, pp. 929-931, 2004.
- [19] S. J. J. Han, B. C.; Kim, T.; Oh, S. M.; Hyeon, , *T. AdV. Funct. Mater.* , vol. 15, pp. 1845-1850, 2005.
- [20] H. M. Ohgi, T.; Hosono, E.; Fujihara, S.; Imai, H. *Cryst. , Growth Des.* , vol. 5, pp. 1079-1083., 2005.
- [21] J. H. Y. Duan, S. G.; Liu, H. W.; Gong, J. F.; Huang, H. B.; Zhao, X. N.; Zhang, R.; Du, Y. W. , *J. Am. Chem. Soc.* , vol. 127, pp. 6180-6181., 2005.
- [22] M. H. Shoyama, N. , *Sensor. Actua. B-Chem.*, vol. 93, pp. 585-589, 2003.
- [23] A. Martel, F. Caballero-Briones, P. Quintana, P. Bartolo-Perez, and J. L. Pena, "X-ray study of tin oxide films obtained by reactive DC sputtering from a metallic tin target in pure oxygen plasma", *Surface & Coatings Technology*, vol. 201, pp. 4659-4665, Jan 2007.
- [24] A. P. S. Rakhi Khandelwal, Avinashi Kapoor, Sorin Grigorescu, Paola Miglietta, Nadya Evgenieva Stankova, Alessio Perrone, "Effects of deposition temperature on the structural and morphological properties of SnO₂ films fabricated by pulsed laser deposition", *Optics & Laser Technology* vol. 41, pp. 89– 93, 2009.
- [25] I. S. Lefebvre, M. A. Olivier-Fourcade, J. Jumas, J. C., "Electronic structure of tin monochalcogenides from SnO to SnTe", *Physical Review B*, vol. 58, pp. 1896-1906, Jul 1998.
- [26] X. Q. P. L. Fu, "Tin Oxide Thin Films Grown on the (1012) Sapphire Substrate", *Journal of Electroceramics*, vol. 7, pp. 35–46, 2001.
- [27] J. Calderer, P. Molinas, J. Sueiras, E. Llobet, X. Vilanova, X. Correig, F. Masana, and A. Rodriguez, "Synthesis and characterisation of metal suboxides for gas sensors", in *10th Workshop on Dielectrics in Microelectronics*, Barcelona, Spain, 1999, pp. 807-810.

- [28] W. K. Choi, H. Sung, K. H. Kim, J. S. Cho, S. C. Choi, H. J. Jung, S. K. Koh, C. M. Lee, and K. Jeong, "Oxidation process from SnO to SnO₂", *Journal of Materials Science Letters*, vol. 16, pp. 1551-1554, Oct 1997.
- [29] J. T. a. D. Guenzburger, "Electronic structure and electric-field gradients of crystalline Sn(II) and Sn(IV) compounds", *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 44, pp. 8584-8598, 1991.
- [30] A. C. Tickle, *Thin-Film Transistors a new approach to microelectronics*, 1969.
- [31] P. A. Cherie R. Kagan, *Thin-film Transistors*, 1 ed.: Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [32] J. W. Swart, *Oficina de Microfabricação: Projeto e Construção de CI's MOS*, 2006.
- [33] M. M. Valencia, "p-type transparent electronics", Oregon State, 2003.
- [34] M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors*: Springer, 2006.
- [35] K. O. G.-H. M. J. Prins, G. Muller, J. F. Cillessen, J. B. Giesbers, R. P. Weening, and R. M. Wolf, "A ferroelectric transparent thin-film transistor", *Appl. Phys. Lett*, vol. 68, p. 2, 1997.
- [36] A. P. E. Fortunato, L. Pereira, A. Gonc alves, G. Lavareda, H. Aguas, I. Ferreira, C.N. Carvalho, R. Martins, "High field-effect mobility zinc oxide thin film transistors produced at room temperature", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 338-340, pp. 806-809, 2004.
- [37] R. S. M. P. F. Carcia, M. H. Reilly, and J. G. Nunes, "Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering", *Appl. Phys. Lett*, vol. 82, p. 2, 2003.
- [38] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, "Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors", *Nature*, vol. 432, pp. 488-492, Nov 2004.
- [39] N. B. J. a. W. J. F. Hoffman R L, *appl. Phys Lett*. 82, 2003.
- [40] K. K. Masuda S, Okumura Y, Miyatake S, Tabata H and Kawai T *J. Appl. Phys.* 93 2003.
- [41] J. Nishi, *J. Appl. Phys.* 42 2003.
- [42] C. L. M. R E Presley, C-H Park, D Hong, J F Wager and D A Keszler, "Tin oxide transparent thin-film transistors", *Journal Of Physics D: Applied Physics*, vol. 37 pp. 2810-2813, 2004.
- [43] N. d. C. G. Lavareda, C., E. Fortunato, A. R. Ramos, E. Alves, O. Conde, and A. Amaral, "Transparent thin film transistors based on indium oxide semiconductor", *Non Cryst. Solids*, vol. 352, pp. 2311-2314, 2006.
- [44] M. H. Y. L. Wang, G. Lu, Y. Yang, A. Facchetti, and T. J. Marks, "High-performance transparent inorganic-organic hybrid thin-film n-type transistors", *Nature Materials*, vol. 5, 2007.

- [45] K. W. Y. Vygranenko, and A. Nathan "Stable indium oxide thin-film transistors with fast threshold voltage recovery " *Appl. Phys. Lett*, vol. 91, 2007.
- [46] P. W. A. Suresh, A. Dhawan, and J. Muth, "Room temperature pulsed laser deposited indium gallium zinc oxide channel based transparent thin film transistors", *Appl. Phys. Lett*, vol. 90, 2007.
- [47] M. S. H. Yabuta, K. Abe, T. Aiba, T. Den, H. Kumomi, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono "High-mobility thin-film transistor with amorphous InGaZnO₄ channel fabricated by room temperature rf-magnetron sputtering", *Appl. Phys. Lett*, vol. 89, 2006.
- [48] J. H. J. M. Kim, H. J. Lee, T. K. Ahn, H. S. Shin, J. Park, J. K. Jeong, Y. Mo, and H. D. Kim, "High mobility bottom gate InGaZnO thin film transistors with Si Ox etch stopper", *Appl. Phys. Lett*, vol. 90, 2007.
- [49] E. S. K. N. L. Dehuff, D. Hong, H. Q. Chiang, J. F. Wager, R. L. Hoffman, C. H. Park, and D. A. Keszler, "Transparent thin-film transistors with zinc indium oxide channel layer", *J. Appl. Phys*, vol. 97, 2005.
- [50] P. A. H. M. S. Grover, H. Q. Chiang, E. S. Kettenring, J. F. Wager, and D. A. Keszler, "Thin-film transistors with transparent amorphous zinc indium tin oxide channel layer", *J. Phys. D*, vol. 40, 2007.
- [51] K. N. Kosuke Matsuzaki, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano and Hideo Hosono, "Epitaxial growth of high mobility Cu₂O thin films and application to p-channel thin film transistor", *APPLIED PHYSICS LETTERS* vol. 93, 2008.
- [52] E. Fortunato, N. Correia, P. Barquinha, L. Pereira, G. Goncalves, and R. Martins, "High-performance flexible hybrid field-effect transistors based on cellulose fiber paper", *Ieee Electron Device Letters*, vol. 29, pp. 988-990, Sep 2008.
- [53] E. A. D. Wantae Lim, S.-H. Kim, D. P. Norton, S. J. Pearton, F. Ren, H. Shen and W. H. Chang³, "High mobility InGaZnO₄ thin-film transistors on paper", *Applied Physics Letters*, vol. 94, 2009.
- [54] S.-D. J. Sungryul Yun, Gyu-Young Yun, Joo-Hyung Kim, and Jaehwan Kim, "Paper transistor made with covalently bonded multiwalled carbon nanotube and cellulose", *applied Physics Letters*, vol. 95, 2009.
- [55] R. C. Jaeger, *Introduction to Microelectronics Fabrication* vol. V: Addison-Wesley, 1993.
- [56] B. Berhaus, "Improvements in and Relating to the Coating of Articles by Means of Thermally Vaporised Material", in *UK Patent 510*, 993.
- [57] D. M. Mattox, "Ion Plating", *Sandia Laboratories Report SCR-65, Albuquerque*, 1965.
- [58] A.-M. D. Aimé Richard, "Les Interactions Ions Énergétiques-Solides", *Éditions IN FINE, PARIS*, 1997.
- [59] *Handbook of Optical Properties, vol.I – Thin Films for Optical Coatings* R.E. .
- [60] *Nanomaterials-Synthesis, Properties and Applications*: A.S. Edelstein e R.C., 1996.

- [61] ["http://www.d2inlinesolutions.com/images/D2cathodediagram_sm.jpg."](http://www.d2inlinesolutions.com/images/D2cathodediagram_sm.jpg)
- [62] M. I. V. A.G. Rolo, O. Conde, M.J.M. Gomes, "Structural Properties of Ge Nano-crystals Embedded in SiO₂ from X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy", *Thin Solid Films*, vol. 336, pp. 58-62, 1998.
- [63] L. UC533, "Information on Electron-Beam Evaporation", 1989.
- [64] L. M. Sigaud, "Caracterização da emissão de radiação na faixa de UV induzida por elétrons em materiais em forma de filmes finos." vol. Tese de mestrado, 2005.
- [65] R. A. Street, *Technology and applications of amorphous silicon*: Springer, 2000.
- [66] D. L. Smith., *Thin-Film Deposition: Principles and Practice.*: McGraw-Hill.
- [67] M. Ohring., *The materials science of thin film.*: London: Academic Press, 1992.
- [68] L. J. v. d. Pauw, "A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape", *Philips Tech. Rev.* , vol. 20, pp. 220-224, 1958.
- [69] L. J. v. d. Pauw, "A method of measuring specific resistivity and Hall effects of discs of arbitrary shape", *Philips Rev. Repts*, vol. 13, p. 9, 1958.
- [70] T. S. S. Ejiri, Y. Hirose, , "X-ray stress measurement for TiN films evaporated by PVD", *Thin Solid Films*, vol. 307, pp. 178-182, 1997.
- [71] Scintag, *Chapter 7: Basics of X-ray Diffraction*, 1999.
- [72] M. O. G. Mirac Alaf, Deniz Gultekin, Mehmet Uysal, Ahmet Alp, Hatem Akbulut, "Effect of oxygen partial pressure on the microstructural and physical properties on nanocrystalline tin oxide films grown by plasma oxidation after thermal deposition from pure Sn targets" *Elsevier, Vacuum*, vol. 83, pp. 292–301, 2009
- [73] "Apontamentos da disciplina "Técnica de Caracterização Experimental", Universidade do Minho.
- [74] J. Araújo, "Apontamentos da cadeira de Biologia I, Universidade de Évora", 2003.
- [75] J. E. Gonçalves, "O uso simultâneo das técnicas "XPS" e "EXAFS" no estudo de superfícies" vol. 7, 1999.
- [76] "Apontamentos de uma cadeira do Departamento de Química Industrial (Universidade de Tecnologia de North Bangkok)."
- [77] N. Farley, "CasaXPS Manual 2.3.15 Spectroscopy", 2008.